

# ДОКЛАДЫ

## АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. Л. А. Арцимович, акад. А. Г. Бетехтин, акад. С. А. Векшинский, акад. Б. А. Казанский, акад. А. Н. Колмогоров, (зам. главного редактора), акад. С. А. Лебедев, акад. А. И. Опарин (главный редактор), акад. Е. Н. Павловский, акад. Л. И. Седов, акад. Н. М. Страхов, акад. А. Н. Фрумкин (зам. главного редактора)

28-й ГОД ИЗДАНИЯ

1960

ТОМ 132, № 4

### СОДЕРЖАНИЕ

#### МАТЕМАТИКА

Стр.

В. И. Близнакас. Конгруэнция центроидальных геодезических кривых метрического пространства линейных элементов . . . . .	735
П. С. Бондаренко. О численном продолжении решения задачи с начальными условиями для обыкновенных дифференциальных уравнений . . . . .	739
И. И. Данилюк. Об общем представлении решений осесимметрической стационарной задачи . . . . .	743
М. М. Джрбашян и А. Б. Нерсисян. Разложения по специальным биортонгальным системам и краевые задачи для дифференциальных уравнений дробного порядка . . . . .	747
Е. В. Золотарева. Задача Дирихле для одного класса эллиптических систем	751
В. Ф. Короп. Обратная задача рассеяния для уравнений с особенностью	754
Н. А. Лебедев. Принцип площадей в задаче о неналежащих областях . .	758
Г. А. Маланьина. Полупрямые произведения циклических $p$ -групп . . .	762
Л. Д. Мешалкин. Нижняя оценка для скорости сближения распределений сумм с совокупностью неограниченно делимых законов . . . . .	766
О. В. Сарманов. Собственные корреляционные функции и их применения в теории стационарных марковских процессов . . . . .	769
И. М. Соболев. Функции многих переменных с быстро сходящимися рядами Хаара . . . . .	773
В. Н. Фунтаков. О разложении по собственным функциям несамосопряженного дифференциального оператора произвольного четного порядка на полуоси $[0, \infty)$ . . . . .	777
Чжао Чжэн. Решение задачи Дирихле на плоскости для уравнения эллиптического типа второго порядка методом разложения в ряд . . . . .	781

#### ГИДРОМЕХАНИКА

Г. А. Тирский. Оплавление полубесконечного тела в плоском и осесимметричном потоке несжимаемого газа . . . . .	785
Ф. И. Франкль. О существовании слабого решения прямой задачи теории обтекания профиля звуковым потоком в первом приближении . . . . .	789

Х. И. Амирханов, Р. И. Баширов и Ю. Э. Закиев. Гальваномагнитные явления в $n$ -InSb в импульсных магнитных полях . . . . .	793
С. В. Вонсовский, А. А. Бердышев, Ю. А. Изюмов, Б. В. Карпенко и Ю. Я. Поляк. Об обменном взаимодействии внутренних и внешних электронов в переходных металлах . . . . .	797
Ф. М. Гальперин. О числе $3d$ -электронов переходных металлов . . . . .	801
С. В. Стародубцев, Л. П. Хизниченко и И. А. Доморяд. Изменение упругих констант кварцевых нитей под действием гамма-излучения $Co^{60}$ . . . . .	803

ГЕОФИЗИКА

А. С. Гурвич. Экспериментальное исследование частотных спектров вертикальной компоненты скорости ветра в приземном слое атмосферы . . . . .	806
А. Т. Донабедов, В. А. Сидоров, К. В. Тимарев и Л. Н. Торховская. К вопросу о соотношениях между скоростями современных вертикальных движений земной коры, геофизическими полями и геоструктурными элементами . . . . .	810
В. Н. Табулевич. О некоторых случаях возбуждения микросейсм в Атлантическом и Тихом океанах . . . . .	814

КРИСТАЛЛОГРАФИЯ

А. А. Чернов. К теории неравновесного захвата примесей при росте кристаллов . . . . .	818
---	-----

ХИМИЯ

В. С. Абрамов и Н. А. Ильина. Реакции альдегидов и кетонов с амидами фосфористых кислот . . . . .	823
М. С. Барвинок, В. С. Куприн, В. В. Мазурек и Г. И. Семенов. Физико-химическое исследование процесса образования фурфурол-анилиновых смол . . . . .	826
В. И. Гунар и С. И. Завьялов. Новый синтез фитола . . . . .	829
Б. А. Казанский, Г. М. Панченков и В. И. Лазарев. Гидрирование 2-метилбутена-1 в присутствии платиновой черни в среде дейтерированного спирта . . . . .	832
И. Л. Кнулянец, Н. Е. Голубева и О. В. Кильдишева. Канцеролитические пептиды направленного действия . . . . .	836
Н. С. Козлов и З. А. Абрамова. Каталитические конденсации шиффовых оснований из 4-аминодифенила и ароматических альдегидов с жирноароматическими кетонами . . . . .	839
И. Ф. Луценко и М. Кирилов. Фосфорилированные хлорвинилкетоны. Первичные продукты реакции пятихлористого фосфора с энолацетатами . . . . .	842
С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, С. А. Шевелев, И. С. Корсакова и К. К. Бабиевский. Изомеризация тетранитроалканов . . . . .	846
В. В. Патрикеев, А. А. Баландин, Е. И. Клубуновский, Ю. С. Мардашев и Г. И. Максимова. Селективность действия адсорбента, сформованного в присутствии бактерий, в отношении оптических изомеров . . . . .	850
Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова и И. Г. Лукьянова. Ферроценсульфиновые кислоты . . . . .	853
М. А. Прянишникова, Г. М. Дугачева, А. Ф. Платэ и А. Г. Аникин. Исследование температур кристаллизации бицикло-(2, 2, 1)-гептадиена-2,5 и циклогептатриена и их смесей . . . . .	857
Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский и Г. К. Василевская. Каталитическое превращение 2-алкил-5-ацилфуранов в алкилфенолы . . . . .	861

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. В. Азатян, В. В. Воеводский и А. Б. Налбандян. Определение константы скорости реакции атомарного кислорода с молекулярным водородом . . . . .	864
Т. П. Биринцева и Б. Н. Кабанов. О строении двойного электрического слоя на платине . . . . .	868
Г. З. Гочалиев, Ц. И. Залкинд и В. И. Веселовский. Потенциал платинового электрода в облучаемом растворе серной кислоты . . . . .	872
А. В. Киселев и Д. П. Пошкус. Статистико-термодинамический расчет адсорбционного равновесия аргона на графите . . . . .	876
Д. В. Кокоулина, П. И. Долин и А. Н. Фрумкин. Действие излучения на потенциал платинового электрода в растворе серной кислоты . . . . .	880
В. И. Ошеров. Об эффекте взаимного влияния адсорбированных частиц . . . . .	884

ГЕОЛОГИЯ

В. И. Аверьянов. О взаимосвязи зоогеографических провинций центральной и восточной частей Русской платформы в эйфельское время . . . . .	888
--	-----



- В. С. Журавлев и В. И. Самодуров. Проявления вторичной соляной тектоники на открытых куполах восточной части Прикаспийской синеклизы . . . . . 891
- И. Н. Крылов. О развитии столбчатых ветвящихся строматолитов в рифее Южного Урала . . . . . 895
- В. Г. Лебедев. Основные морфоструктуры центральной части Азиатского континента . . . . . 899
- В. К. Маньковский и А. Ф. Тащилов. О взаимоотношениях между архейскими и протерозойскими образованиями в южной части Восточного Саяна . . . . . 903

## МИНЕРАЛОГИЯ

- Н. С. Самсонова. О големквистите из Тувы . . . . . 907

## ГЕОХИМИЯ

- В. А. Головкин. К распределению малых элементов в каменноугольных отложениях Центральных областей . . . . . 911
- Л. Б. Колядин, Д. С. Николаев, С. М. Гращенко, Ю. В. Кузнецов и К. Ф. Лазарев. Формы нахождения урана в водах Черного моря . . . . . 915

## ПОЧВОВЕДЕНИЕ

- А. М. Глобус. Экспериментальное исследование фазового состава влаги почв и грунтов, передвигающейся под влиянием градиента температуры . . . . . 918

## ОКЕАНОЛОГИЯ

- А. К. Гейнрих. Основные типы вертикального распределения копепод в центральной части Тихого океана . . . . . 924

## ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

- Г. И. Кармишина. О микрофауне плиоценовых отложений бассейна нижнего течения р. Урала . . . . . 925
- Н. П. Кульков. Новый род спириферид из эйфельских отложений северовосточного склона Салаира . . . . . 929

## ГЕНЕТИКА

- М. Ф. Терновский и А. И. Терентьева. Роль прививок в повышении скрещиваемости видов *Nicotiana* . . . . . 932

## ЭКОЛОГИЯ

- В. М. Галушин. Показатели воздействия пернатых хищников на численность их жертв . . . . . 936

## ГИДРОБИОЛОГИЯ

- М. Б. Иванова. Интенсивность дыхания некоторых планктонных ракообразных и их воздействие на процесс фотосинтеза в дистрофном озере . . . . . 939
- И. Б. Улановский, Н. И. Тарасов, Е. П. Турпаева и Ю. М. Коровин. Коррозия нержавеющей стали под влиянием жизнедеятельности морских желудей . . . . . 941

## МИКРОБИОЛОГИЯ

- Л. Г. Азова. Маслянокислое брожение на синтетической среде с пировиноградной кислотой и глицерином . . . . . 945

## БИОФИЗИКА

- Э. А. Гилева. О коэффициентах накопления радиоизотопов пресноводными водорослями . . . . . 948

## БИОХИМИЯ

- Г. Н. Зайцева и А. Н. Белозерский. Образование и потребление полифосфата с помощью фермента, выделенного из *Azotobacter vinelandii* . . . . . 950
- Б. С. Сухарева. Сравнительные исследования распределения меченых аминокислот при включении их в альбумин *in vivo* и *in vitro* . . . . . 954

## ЗООЛОГИЯ

- И. А. Нейфельдт. Древесная трясогузка (*Dendronanthus indicus* (Gm.)) в лесах верхнего Приамурья . . . . . 957
- Т. С. Петипа. Роль ночесветки *Noctiluca miliaris* Sur. в питании *Calanus helgolandicus* Claus . . . . . 961

## ФИЗИОЛОГИЯ

- В. Г. Самсонова и В. А. Ильянок. Изменение биотоков мозга человека при воздействии сложными ритмическими световыми раздражителями . . . . . 964

# CONTENTS

## MATHEMATICS

Pages

V. I. Bliznikas. Congruence of centroidal geodesic curves of the metric space of line elements . . . . .	735
P. S. Bondarenko. Numerical continuation of the solution to a problem with initial conditions for ordinary differential equations . . . . .	739
I. I. Daniliuk. General representation of solutions to axially symmetrical stationary problem . . . . .	743
M. M. Dzhrbashian, A. B. Nersesian. Expansion in special biorthogonal systems and boundary value problems for fractional-order differential equations . .	74
E. V. Zolotareva. Dirichlet problem for a class of elliptic systems . . . .	751
V. F. Korop. Converse problem of scattering for equations with singularity .	754
N. A. Lebedev. Area principle in the problem of non-overlapping regions . .	758
G. A. Malanina. Semidirect product of cyclic $p$ -groups . . . . .	762
L. D. Meshalkin. The lower estimate of the rate at which the distribution of sums approaches a set of indefinitely divisible laws . . . . .	766
O. V. Sarmanov. Characteristic correlation functions and their use in the theory of stationary Markoff processes . . . . .	769
I. M. Sobol'. Functions of many variables with rapidly converging Haar's series	773
V. N. Funtakov. Expansion in eigen-functions of a non-selfadjointed differential operator of arbitrary even order on the $(0, \infty)$ half-axis . . . . .	777
Chao Chen. The solution of Dirichlet problem on a plane for second order elliptic type of equation by expansion into series . . . . .	78

## FLUID MECHANICS

G. A. Tirskaa. Surface melting of a semi-infinite body in either a plane or axially symmetrical incompressible gas flow . . . . .	78
F. I. Frankl'. Existence and non-uniqueness of a weak solution to the direct problem of sonic flow past an aerofoil in first approximation . . . . .	78

## PHYSICS

Kh. I. Amirkhanov, R. I. Bashirov, Iu. E. Zakiev. Galvanomagnetic phenomena in $n$ -InSb in magnetic pulse fields . . . . .	79
S. V. Vonsovskii, A. A. Berdyshev, Iu. A. Izumov, B. V. Karpenko, Iu. J. Polak. Exchange interaction of inner and outer electrons in transition metals . . . . .	79
F. M. Gal'perin. On the number of $3d$ -electrons in transition metals . . . .	80
S. V. Starodubtsev, L. P. Khiznichenko, I. A. Domoriad. Variation of the elastic constants of quartz filaments in response to gamma radiation from cobalt 60	80

## GEOPHYSICS

A. S. Gurvich. An experimental investigation of the frequency spectra of the wind velocity vertical component in the bottom layer of the atmosphere	80
A. T. Donabedov, V. A. Sidorov, K. V. Timarev, L. N. Torkhovskaia. On the relation between the velocities of modern vertical motion of the earth crust, Geophysical fields, and geostructural elements . . . . .	87
V. N. Tabulevich. Some cases of microseismic excitation in the Atlantic and Pacific oceans . . . . .	8

## CRYSTALLOGRAPHY

A. A. Chernov. On the theory of unbalanced capture of admixtures during crystal growth . . . . .	8
--	---

## HEMISTRY

V. S. Abramov, N. A. Il'ina. Reactions of aldehydes and ketones with phosphorous acid amides . . . . .	8
M. S. Barvinok, V. S. Kuprin, V. V. Mazurek, G. I. Semenov. A physico-chemical investigation of the processes involved in the formation of furfural-aniline resins . . . . .	8
V. I. Gunar, S. I. Zavialov. New synthesis of phytol . . . . .	8
B. A. Kazanskii, G. M. Panchenkov, V. I. Lazarev. Hydrogenation of 2-methylbutene-1 in the presence of platinum black in deuterated alcohol . .	8
I. L. Knuniants, N. E. Golubeva, O. V. Kil'dysheva. Cancerolytic peptides of directional activity . . . . .	8
N. S. Kozlov, Z. A. Abramova. Catalytic condensations of Schiff's bases from 4-aminodiphenyl and aromatic aldehydes with aliphoaromatic ketones	8



	<i>Pages</i>
I. V. Lutsenko, M. Kirilov. Phosphorylation of chlorovinylketones. Primary products formed in the reaction of phosphorus pentachloride with enolacetates	842
S. S. Novikov, A. A. Feinsil'berg, S. A. Shevelev, I. S. Korsakova, K. K. Babievskii. Isomerization of tetranitroalkanes	846
V. V. Patrikeev, A. A. Balandin, E. I. Klabunovskii, Iu. S. Mardashev, G. I. Maximova. Selectivity towards optical isomers in the action of absorbers formed in the presence of bacteria	850
E. G. Perevalova, O. A. Nesmeyanova, I. G. Lukianova. Ferrocenelsulfinic acids	853
M. A. Priianishnikova, G. M. Dugacheva, A. F. Plate, A. G. Anikin. An investigation of the crystallization temperatures of bicyclo-(2,2,1)-heptadiene-2,5 and cycloheptatriene, and their mixtures	857
N. I. Shuikin, I. F. Bel'skii, G. K. Vasilevskaia. Catalytic conversion of 2-alkyl-5-acylfuraps to alkylphenols	861

## PHYSICAL CHEMISTRY

V. V. Azatian, V. V. Voevodskii, A. B. Nalbandian. Determination of the reaction rate constant when atomic oxygen reacts with molecular hydrogen	864
T. P. Birtintseva, B. N. Kabanov. The structure of an electric double layer on platinum	868
G. Z. Gochaliev, Tz. I. Zalkind, V. I. Veselovskii. Platinum electrode potential in an irradiated sulphuric acid solution	872
A. V. Kiselev, D. P. Poshkus. Statistical thermodynamic calculation of the adsorption equilibrium of argon on graphite	876
D. V. Kokoulina, P. I. Dolin, A. N. Frumkin. The effect of radiation on the potential of a platinum electrode in a sulphuric acid solution	880
V. I. Osheroov. Reciprocal influence of absorbed particles	884

## GEOLOGY

V. I. Averianov. On the interrelation between the zoogeographic provinces of the central and the eastern parts of the Russian platform during the Eifelian time	888
V. S. Zhuravlev, V. I. Samodurov. The appearance of secondary saline tectonics upon open domes of the eastern part of the Near Caspian syncline	891
I. N. Krylov. On the development of columnar branching stromatolites in the Rifean of the South Urals	895
V. G. Lebedev. The main morphostructures of the central part of the Asiatic continent	899
V. K. Mankovskii, A. F. Tashchilov. On the mutual relations between the Archean and the Proterozoic formations in the southern part of East Sayan	903

## MINERALOGY

N. S. Samsonova. Holmquistite from Tuva	907
---	-----

## GEOCHEMISTRY

V. A. Golovko. On the distribution of trace elements in carbonaceous deposits of the Central regions of the USSR	911
L. B. Koliadin, D. S. Nikolaev, S. M. Grashchenko, Iu V. Kuznetsov, K. F. Lazarev. States of uranium detected in Black Sea waters	915

## SOIL SCIENCE

A. M. Globus. An experimental study of the phasic composition of soil and ground moisture migrating under the influence of temperature gradient	918
---	-----

## OCEANOLOGY

A. K. Geinrich. The main types of vertical distribution of Copepoda in the central part of the Pacific	921
--	-----

## PALEONTOLOGY

G. I. Karmishina. On the microfauna of the Pliocene deposits in the basin of the Ural river lower course	925
N. P. Kul'kov. A new Spiriferidae genus from Eifelian deposits of the north-western slopes of Salair	929

## GENETICS

M. F. Ternovskii, A. I. Terentieva. The role of grafts in the increase in cross-ability of Nicotiana species	932
	733

V. M. Galushin. Indices of the predatory activity of bird of prey on the number of their victims . . . . .	936
--	-----

HYDROBIOLOGY

M. B. Ivanova. Respiration intensity of certain planktonic Crustacea, and their effect on the photosynthetic process in a dystrophic lake . . . . .	939
I. B. Ulanovskii, N. I. Tarasov, E. P. Turpaeva, Iu. M. Korovin. Corrosion of rustless steel, under the influence of the life activity of barnacles . . . . .	941

MICROBIOLOGY

L. G. Azova. Butyric acid fermentation on a synthetic medium containing pyruvic acid and glycerine . . . . .	945
--	-----

BIOPHYSICS

E. A. Gileva. Accumulation coefficients of seven radioisotopes by three fresh-water algae . . . . .	948
---	-----

BIOCHEMISTRY

G. N. Zaitseva, A. N. Belozerskii. The formation and assimilation of polyphosphate with the aid of an enzyme isolated from Azotobacter Vinelandii . . . . .	950
V. S. Sukhareva. Comparative studies of the distribution of amino acid tracers introduced into albumin in vivo and in vitro . . . . .	954

ZOOLOGY

I. A. Neifel'dt. The forest wagtail ( <i>Dendronanthus indicus</i> Gm.) in the forests of the upper reaches of the Amur river . . . . .	957
T. S. Petipa. The role of <i>Noctiluca miliaris</i> Sur. in the nutrition of <i>Calanus helgolandicus</i> Claus. . . . .	961

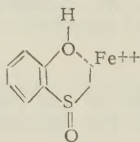
PHYSIOLOGY

V. G. Samsonova, V. A. Il'ianok. Variations in the biological currents of human brain acted upon with by complex rhythmical light stimuli . . . . .	964
---	-----

ПОПРАВКА

В статье В. Д. Глезера «Колбочковая адаптация как нервный процесс», помещенной в ДАН, т. 126, № 5, 1959 г., на рис. 2 по оси абсцисс вместо 100 и 200 следует читать 1<sup>00</sup> и 2<sup>00</sup>; на рис. 3 у графиков вместо 0,03; 0,05; 0,10; 0,25; 2,00 следует читать 0'03"; 0'05"; 0'10"; 0'25"; 2'00".

В статье И. П. Алимарина и Д. И. Кузнецова, «*o*-Оксибензолсульфиновая кислота — новый аналитический реактив и структурный аналог салициловой кислоты», напечатанной в ДАН, т. 131, № 4, 1960 г., в конце стр. 822 формулы 1-я, 3-я и 4-я помещены по ошибке. Здесь должна быть лишь формула:



На рис. 3 на оси абсцисс вместо напечатанного 12,0 должно быть 10,0.



В. И. БЛИЗНИКАС

# КОНГРУЭНЦИЯ ЦЕНТРОИДАЛЬНЫХ ГЕОДЕЗИЧЕСКИХ КРИВЫХ МЕТРИЧЕСКОГО ПРОСТРАНСТВА ЛИНЕЙНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(Представлено академиком П. С. Александровым 11 II 1960)

1. В настоящей работе строится дифференциальная геометрия конгруэнции центроидальных геодезических метрического пространства линейных элементов с евклидовой связностью, базисное пространство которого трехмерное ( $\mathcal{F}_3$ ). Главное внимание уделено тем понятиям, которые обобщают основные понятия классической теории конгруэнций прямых евклидова пространства  $E_3$  <sup>(1)</sup>. Построения проведены теоретико-групповым методом Г. Ф. Лаптева <sup>(2)</sup> и имеют инвариантный характер. Так как финслерово пространство  $F_3$  и пространство евклидовой связности  $V_3$  (риманово пространство с кручением) являются частными случаями пространств  $\mathcal{F}_3$ , то построения относятся как к конгруэнциям центроидальных геодезических кривых пространства  $F_3$ , так и к конгруэнциям геодезических пространства  $V_3$ .

2. Пусть  $L_3$  — пространство линейных элементов  $(u, v)$ , базисное пространство которого трехмерное. К каждому линейному элементу  $(u, v)$  пространства  $L_3$  присоединим аффинный репер  $\{A(u), e_i(u, v)\}$ , вершина которого совпадает с центром линейного элемента. Таким образом, с каждым линейным элементом  $(u, v)$  связано центроаффинное пространство  $A_3(u, v)$  (локальное пространство или слой). Предположим, что вектор  $e_1$  имеет направление линейного элемента, т. е. что  $v^1 = 1, v^2 = v^3 = 0$  для исходного локального пространства.

Будем считать, что в это многообразие центроаффинных пространств  $\{A_3\}$  введена аффинная связность. Тогда определяющее связность отображение соседнего локального пространства  $A_3 + dA_3$  на исходное локальное пространство  $A_3$  будет определяться отображением начального локального репера  $\{A(t + dt), e_i(t + dt)\}$  \* пространства  $A_3 + dA_3$  в некоторый репер  $\{A(t, dt), e_i(t, dt)\}$  пространства  $A_3$

$$A(t + dt) \rightarrow A(t, dt) \cong \omega^i e_i(t), \quad (1)$$

$$e_i(t + dt) \rightarrow e_i(t, dt) \cong e_i(t) + \omega_k^i e_k(t) \\ (i, j, k = 1, 2, 3; \alpha, \beta, \gamma = 2, 3; p, q = 1, 2, \dots, 5).$$

Структурные уравнения пространства линейных элементов с аффинной связностью имеют вид

$$D\omega^i = [\omega^k, \omega_k^i] + \Omega^i, \quad D\omega_j^i = [\omega_j^k, \omega_k^i] + \Omega_j^i, \quad (2)$$

где

$$\Omega^i = R_{jk}^i [\omega^j, \omega^k] + C_{j\alpha}^i [\omega^j, \omega_1^\alpha], \\ \Omega_j^i = R_{jkl}^i [\omega^k, \omega^l] + S_{j\alpha}^i [\omega^k, \omega_1^\alpha] + P_{j\alpha\beta}^i [\omega_1^\alpha, \omega_1^\beta], \\ R_{(jk)}^i = 0, \quad R_{j(kl)}^i = 0, \quad P_{j(\alpha\beta)}^i = 0,$$

\*  $t^p$  означают неоднородные координаты линейного элемента.

а пфаффовы формы  $\omega^i$  и  $\omega_1^\alpha$  образуют базис линейных дифференциальных форм пространства линейных элементов. Координаты  $u^i$  центра линейного элемента являются первыми интегралами системы  $\omega^i = 0$ , а неоднородные координаты  $t^p$  линейного элемента — первые интегралы системы  $\omega^i = \omega_1^\alpha = 0$ , причем  $t^i = u^i$ .

3. При помощи симметрического ковариантного тензорного поля второй валентности  $g_{ij}$ , дискриминант которого отличен от нуля, определим в каждом локальном пространстве  $A_3(t)$  скалярное произведение векторов и потребуем, чтобы при определяющем связность отображении скалярное произведение сохранилось. Условие инвариантности скалярного произведения можно записать так:

$$\nabla g_{ij} \equiv dg_{ij} - g_{kj}\omega_i^k - g_{ik}\omega_j^k = 0. \quad (3)$$

Для того чтобы система уравнений (3) была вполне интегрируема, необходимо и достаточно, чтобы  $\Omega_i^i = 0$  (связность эквивариантная).

Пространство линейных элементов эквивариантной связности, в каждом локальном пространстве которого определено симметрическое скалярное произведение векторов, инвариантное относительно определяющего связность отображения соседнего локального пространства на исходное, будем называть метрическим пространством линейных элементов евклидовой связности.

4. Под кривой пространства  $\mathcal{F}_3$  естественно понимать однопараметрическое многообразие линейных элементов. Центры этого многообразия линейных элементов образуют одномерное многообразие точек — центроиду рассматриваемой кривой. Возможны два случая: линейные элементы могут касаться центроида и не касаться. Первая кривая называется центроидальной, а вторая — нецентроидальной (3).

Если первая кривизна центроидальной кривой равна нулю, то такую кривую будем называть центроидальной геодезической.

5. Конгруэнцию центроидальных геодезических кривых можно определить уравнениями

$$\omega_1^\alpha = \lambda_\beta^\alpha \omega^\beta, \quad d\lambda_\beta^\alpha - \lambda_\gamma^\alpha \omega_\beta^\gamma + \lambda_\beta^\gamma \omega_\gamma^\alpha - \lambda_\beta^\alpha \omega_1^\gamma = \lambda_{\beta\gamma}^\alpha \omega^\gamma + \lambda_{\beta 1}^\alpha \omega^1, \quad (4)$$

где

$$\lambda_{[\beta\gamma]}^\alpha = R_{1\gamma\beta}^\alpha + S_{1[\gamma|\epsilon]|\lambda_\beta^\epsilon] + P_{1\epsilon\delta}^\alpha \lambda_{[\gamma}^\epsilon \lambda_{\beta]}^\delta - \lambda_\epsilon^\alpha (R_{\gamma\beta}^\epsilon + C_{[\gamma|\delta]|\lambda_\beta^\delta]), \\ \lambda_{\beta 1}^\alpha = 2R_{11\beta}^\alpha + S_{11\gamma}^\alpha \lambda_\beta^\gamma - 2\lambda_\gamma^\alpha R_{1\beta}^\gamma + \lambda_\epsilon^\alpha C_{1\gamma}^\epsilon \lambda_\beta^\gamma + \lambda_\gamma^\alpha \lambda_{\beta\epsilon}^\gamma$$

При помощи тензоров  $\lambda_\beta^\alpha$  и  $g_{ij}$  построим следующие тензоры:

$$\gamma_{\alpha\beta} = g_{\alpha\beta} - \frac{g_{1\alpha}g_{1\beta}}{g_{11}}, \quad \tilde{\lambda}_\beta^\alpha = \frac{\lambda_\beta^\alpha}{F}, \quad a_{\alpha\beta} = \gamma_{\epsilon\gamma} \tilde{\lambda}_\alpha^\epsilon \tilde{\lambda}_\beta^\gamma, \quad (5)$$

$$b_{\alpha\beta} = \gamma_{\alpha\epsilon} \tilde{\lambda}_\beta^\epsilon, \quad b_{(\alpha\beta)} = \frac{1}{2} (b_{\alpha\beta} + b_{\beta\alpha}),$$

где  $F = \sqrt{g_{11}}$  (предполагается, что квадратичная форма  $g_{ij}x^i x^j$  — положительно-определенная).

Пусть  $g$  и  $g'$  — две бесконечно близкие центроидальные геодезические, проходящие через точки  $A(u)$  и  $A(u + du)$  базы пространства  $\mathcal{F}_3$  с единичными касательными векторами  $\vec{\tau}(u)$  и  $\vec{\tau}(u + du)$  ( $\vec{\tau} = \frac{\mathbf{e}_1}{F}$ ), принадлежащие рассматриваемой конгруэнции. При определяющем связность отображении (1) мы получим

$$\vec{\tau}(u + du) \rightarrow \vec{\tau}(u, du) = \vec{\tau}(u) + \frac{\omega_1^\alpha}{F} \left[ \mathbf{e}_\alpha(u) - \frac{g_{1\alpha}}{g_{11}} \mathbf{e}_1(u) \right] + \dots$$



Под углом  $d\varphi$  между двумя бесконечно близкими «образующими» конгруэнции мы будем понимать главную линейную часть угла между векторами  $\vec{\tau}(u)$  и  $\vec{\tau}(u, du)$ . Он определяется формулой:

$$d\varphi^2 = a_{\alpha\beta} \omega^\alpha \omega^\beta. \quad (6)$$

Если  $g'$  пробегает дифференциальную окрестность  $g$ , то векторы  $\vec{\tau}(u, du)$  в пространстве  $A_3(t)$  описывают поверхность, которую естественно назвать локальным сферическим изображением конгруэнции. Квадратичная форма (6) определяет линейный элемент этого сферического изображения. Класс конгруэнций центроидальных геодезических пространства  $\mathcal{F}_3$ , для которых тензор  $a_{\alpha\beta}$  равен нулю, является аналогом класса цилиндрических конгруэнций пространства  $E_3$ .

Однопараметрическое семейство центроидальных геодезических, принадлежащих рассматриваемой конгруэнции, мы будем называть линейчатой поверхностью конгруэнции.

Развертка  $g$  в пространстве  $A_3(t)$  — прямая  $l$ , проходящая через  $A(u)$  с единичным направляющим вектором  $\vec{\tau}(u)$ . Отобразим  $A_3 + dA_3$  на  $A_3(t)$ . При этом определяющем связность отображении (1) развертка  $l'$  центроидальной геодезической  $g'$  отобразится на прямую  $l(u, du)$ , проходящую через точку  $A(u, du)$  с направляющим вектором  $\vec{\tau}(u, du)$ . Кратчайшее расстояние между этими двумя прямыми  $l(u)$  и  $l(u, du)$  мы и будем называть расстоянием между двумя бесконечно близкими «образующими» конгруэнции. Величина  $r$ , определенная формулой

$$r = - \frac{b_{(\alpha\beta)} \omega^\alpha \omega^\beta}{a_{\gamma\epsilon} \omega^\gamma \omega^\epsilon}, \quad (7)$$

определяет абсциссу образа основания общего перпендикуляра двух центроидальных геодезических  $g$  и  $g'$  на развертке первой из них, которая находится в пространстве  $A_3(t)$ .

Если через  $g$  провести линейчатую поверхность конгруэнции так, чтобы она содержала и  $g'$ , определяемую отношением  $\omega^2 : \omega^3$ , то линия сжатия этой поверхности пройдет через такую точку кривой  $g$ , образ которой на ее развертке имеет абсциссу  $r$ . Нулевые линии формы  $b_{(\alpha\beta)} \omega^\alpha \omega^\beta$  определяют те линейчатые поверхности конгруэнции, для которых линии сжатия проходят через точку  $A(u)$  опорной поверхности конгруэнции.

Класс конгруэнций центроидальных геодезических пространства  $\mathcal{F}_3$ , для которых

$$b_{(\alpha\beta)} = k a_{\alpha\beta},$$

является аналогом класса псевдосферических конгруэнций пространства  $E_3$ .

Такие точки центроидальной геодезической  $g$ , образы которых на ее развертке  $l$  имеют абсциссы, равные экстремальным значениям величины  $r$ , назовем граничными точками. Абсциссы образов граничных точек определяются уравнением:

$$ar^2 + \sigma^{\alpha\beta} \sigma^{\epsilon\gamma} a_{\beta\gamma} b_{(\alpha\epsilon)} r + b = 0, \quad (8)$$

где

$$a = \det \|a_{\alpha\beta}\|, \quad b = \det \|b_{(\alpha\beta)}\|, \quad \sigma^{22} = \sigma^{33} = 0, \quad \sigma^{23} = -\sigma^{32} = 1.$$

Линейчатые поверхности конгруэнции, линии сжатия которых пересекают исходную центроидальную геодезическую в ее граничных точках, назовем главными линейчатыми поверхностями. Они определяются дифференциальным уравнением:

$$\sigma^{\alpha\beta} b_{(\alpha\gamma)} a_{\beta\mu} \omega^\gamma \omega^\mu = 0. \quad (9)$$

Пусть  $g$  и  $g'$ , проходящие через  $A(u)$  и  $A(u + du)$  соответственно, пересекаются в точке  $F$ . Построим развертки пространства  $\mathcal{F}_3$  вдоль этих центроидальных геодезических. При этом мы получим:

$$F \xrightarrow{g} F(u) = A(u) + \rho(u) \vec{\tau}(u),$$

$$F \xrightarrow{g'} F(u + du) = A(u + du) + \rho(u + du) \vec{\tau}(u + du).$$

Точку  $F$  назовем фокусом «образующей»  $g$ , если при определяющем связности отображении соседнего локального пространства на исходное образ точки  $F(u + du)$  находится на ее развертке. Это условие будет выполнено тогда и только тогда, когда

$$(\delta_{\beta}^{\alpha} + \rho \lambda_{\beta}^{\alpha}) \omega^{\beta} = 0 \quad (\delta_{\beta}^{\alpha} \text{ — символ Кронекера}).$$

Итак, корни уравнения

$$K\rho^2 + 2H\rho + 1 = 0, \quad (10)$$

где

$$K = \det \|\tilde{\lambda}_{\beta}^{\alpha}\|, \quad H = \text{sp} \|\tilde{\lambda}_{\beta}^{\alpha}\|,$$

определяют абсциссы образов фокальных точек центроидальной геодезической  $g$ . Дифференциальное уравнение развертывающихся поверхностей имеет вид

$$\sigma_{\alpha\beta} \tilde{\lambda}_{\gamma}^{\alpha} \omega^{\gamma} \omega^{\beta} = 0, \quad (11)$$

где

$$\sigma_{22} = \sigma_{33} = 0, \quad \sigma_{23} = -\sigma_{32} = 1.$$

В заключение пользуюсь случаем выразить глубокую благодарность С. П. Финикову за руководство и помощь в работе.

Вильнюсский государственный  
педагогический институт

Поступило  
9 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. П. Фиников, Теория конгруэнций, М.—Л., 1950. <sup>2</sup> Г. Ф. Лаптев, Тр. Моск. матем. общ., 2 (1953). <sup>3</sup> В. И. Ближникас, ДАН, 127, № 1 (1959).



П. С. БОНДАРЕНКО

# О ЧИСЛЕННОМ ПРОДОЛЖЕНИИ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ С НАЧАЛЬНЫМИ УСЛОВИЯМИ ДЛЯ ОБЫКНОВЕННЫХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 30 I 1960)

Заметка посвящена вопросу о численном продолжении решения задачи

$$\frac{dx}{dt} = f(t, x), \quad x(t_0) = x_0, \quad (k)$$

где  $f(t, x)$  — непрерывная вектор-функция в некоторой области  $D(t, x^{(1)}, \dots, x^{(p)})$ -пространства, точка  $(t_0, x_0) \in D$ , на максимальный возможный отрезок  $t_0 \leq t \leq T^*$   $t$ -прямой.

1. Предположим, что на отрезке  $t_0 \leq t \leq T$  выделено множество точек  $t_j = t_0 + jh_n$ ,  $h_n = \frac{T-t_0}{n}$ ,  $j = 0, 1, \dots, n$ , называемых в дальнейшем узловыми точками этого отрезка. Отрезок  $(t_0, T)$ , на котором выделены узловые точки, обозначим  $(t_0, T)_{h_n}$ . Пусть в каждой узловой точке отрезка  $(t_0, T)_{h_n}$  определен  $p$ -мерный вектор  $c_j = (c_j^{(1)}, \dots, c_j^{(p)})$ . Тогда очевидно, что кусочно-линейная функция

$$x(t) = x_0 + h_n \sum_{j=0}^{k-1} c_j + (t - t_k) c_k, \quad t_k \leq t \leq t_{k+1}, \quad k = 0, 1, \dots, n-1, \quad (1)$$

определена на отрезке  $t_0 \leq t \leq T$ .

Замечание. Если  $l, m$  — целые числа,  $\Sigma$  — символ суммирования, то принимаем по определению  $\sum_{j=l}^m c_j = 0$  при  $l > m$ .

Определение 1. Кусочно-линейную функцию (1) называем  $h_n$ -приближенным решением задачи (k) на отрезке  $t_0 \leq t \leq T$ , если выполнены условия: 1) при любом  $n = 1, 2, \dots$   $(t, x^n(t)) \in D$ ,  $t_0 \leq t \leq T$ ; 2) для любой монотонно убывающей последовательности  $\{\varepsilon_n\}_{n=1}^{\infty}$  положительных чисел, сходящейся к нулю,

$$h_n^{-1} \int_{t_k}^{t_{k+1}} \|f(t, x^n(t)) - c_k\| dt \leq \varepsilon_n, \quad k = 0, 1, \dots, n-1.$$

2. Известно (1), что вычислительные схемы типа Эйлера, Рунге и Адамса имеют вид

$$x_{k+1}^n = x_k^n + h_n c(t_k, x_k^n), \quad k = \nu, \dots, n-1, \quad \nu \geq 0. \quad (2)$$

Векторы  $c(t_k, x_k^n)$ , вычисляемые рекуррентно численным методом (2), называем угловыми коэффициентами, соответствующими этому методу.

Определение 2. Пусть  $c(t_k, x_k)$  — угловые коэффициенты, соответствующие численному методу (2). Функцию

$$x(t) = x_v + h_n \sum_{j=v}^{k-1} c(t_j, x_j) + (t - t_k) c(t_k, x_k), \quad (3)$$

$$t_k \leq t \leq t_{k+1}, \quad k = v, \dots, n-1,$$

называем кусочно-линейной функцией, соответствующей численному методу (2).

3. Определение 3. Кусочно-линейную функцию

$$x^*(t) = x_v + h_n \sum_{j=v}^{k-1} c(t_j, x_j^*) + (t - t_k) c(t_k, x_k^*), \quad (4)$$

$$t_k \leq t \leq t_{k+1}, \quad k = v, \dots, n-1,$$

соответствующую численному методу

$$x_{k+1}^* = x_k^* + h_n c(t_k, x_k^*) - \delta_k, \quad k = v, \dots, n-1, \quad (5)$$

называем реальным  $h_n$ -приближенным решением задачи (к)

на отрезке  $t_v \leq t \leq T$ , если выполнены условия: 1)  $(t, x^*(t)) \in D$ ,  $t_v \leq t \leq T$ ;  
2)  $\|x_k^* + h_n c(t_k, x_k^*) - x_{k+1}^*\| \leq \delta$ .

Вектор  $\delta_k = x_k^* + h_n c(t_k, x_k^*) - x_{k+1}^*$ , называем погрешностью округления, а численный метод (5) — реальным численным, методом, соответствующим численному методу (2).

4. Пусть параллелепипед  $\Pi$

$$|t - t_0| \leq a, \quad \|x - x_0\| \leq b \quad (a, b > 0)$$

принадлежит области  $D$ . Положим  $M = \max_{\Pi} \|f(t, x)\|$  и обозначим через  $\beta$  сумму модулей коэффициентов, с которыми значения функций  $f(t, x)$  входят в выражение углового коэффициента  $c(t_k, x_k)$ , соответствующего численным методам типа Адамса (1).

Лемма 1. Если функция  $f(t, x)$  достаточно гладкая в области  $D$ , то кусочно-линейные функции  $x(t)$ , соответствующие любому из численных методов типа Эйлера, Рунге и Адамса, являются  $h_n$ -приближенными решениями задачи (к) на отрезке  $t_v \leq t \leq t_0 + \alpha$ , где  $\alpha = \min(a, b/M)$  в случае методов типа Эйлера и Рунге,  $\alpha = \min(a, b/\beta M)$  в случае методов типа Адамса, причем  $(t, x(t)) \in \Pi$  при  $t_v \leq t \leq t_0 + \alpha$ .

Лемма 2. Если выполнено условие 2) определения 3, то кусочно-линейные функции  $x^*(t)$ , соответствующие любому из реальных численных методов типа Эйлера, Рунге и Адамса, являются реальными  $h_n$ -приближенными решениями задачи (к) на отрезке  $t_v \leq t \leq t_0 + \alpha^*$ , где  $\alpha^* = \min(a, (b - \delta)/M)$  в случае методов типа Эйлера и Рунге,  $\alpha^* = \min(a, (b - \delta)/\beta M)$  в случае методов типа Адамса, причем  $(t, x^*(t)) \in \Pi$  при  $t_v \leq t \leq t_0 + \alpha^*$ .

Лемма 3. Если функция  $f(t, x)$  непрерывна в области  $D$  и в скрестности нуля разности  $x - y$ ,  $(t, x), (t, y) \in \Pi$ , удовлетворяет условию Липшица

$$\|f(t, x) - f(t, y)\| \leq N(t) \|x - y\|, \quad t_0 \leq t \leq t_0 + \alpha, \quad (6)$$

с функцией  $N(t)$ , суммируемой на отрезке  $t_0 \leq t \leq t_0 + \alpha$ , то на этом отрезке существует единственное  $n$  решение  $x(t)$  задачи (к), причем  $(t, x(t)) \in \Pi$  при  $t_0 \leq t \leq t_0 + \alpha$  и  $\lim_{n \rightarrow \infty} x(t) = x(t)$ .



5. Пусть  $x(t)$  — решение задачи (к) на отрезке  $t_0 \leq t \leq t_0 + \alpha$ ;  $x^n(t)$  — реальное  $h_n$ -приближенное решение этой задачи на отрезке  $t_v \leq t \leq t_0 + \alpha^*$ .

Разность  $u(t) = x(t) - x^n(t)$  называем погрешностью реального  $h_n$ -приближенного решения задачи (к) на отрезке  $t_v \leq t \leq t_0 + \alpha^*$ . Обозначим через  $S_n^*$  множество узловых точек отрезка  $(t_v, t_0 + \alpha^*)$ .

Теорема 1. При выполнении предпосылок леммы 3 функция

$$\gamma(t) = \frac{(f(t, x(t)) - f(t, x^n(t)), x(t) - x^n(t))}{(x(t) - x^n(t), x(t) - x^n(t))}, \quad (7)$$

определенная на отрезке  $t_v \leq t \leq t_0 + \alpha^*$ , суммируема на этом отрезке при любом  $n$ , и для погрешности  $u(t)$  справедлива оценка

$$\|u(t)\| \leq \|u_v\| \exp \left[ \int_{t_v}^t \gamma(\tau) d\tau \right] + \int_{t_v}^t \|\varepsilon_n^x(s)\| \exp \left[ \int_s^t \gamma(\tau) d\tau \right] ds, \quad (8)$$

$$t_v \leq t \leq t_0 + \alpha^*;$$

$$u_v = u(t_v), \quad \varepsilon_n^x(t) = f(t, x^n(t)) - \frac{dx^n(t)}{dt}, \quad t \in (t_v, t_0 + \alpha^*) - S_n^*. \quad (9)$$

Следствие. Пусть найдена функция  $\vartheta(t)$ , определенная на отрезке  $t_0 \leq t \leq t_0 + \alpha^*$ , суммируемая на этом отрезке и такая, что выполнено условие

$$\frac{(f(t, x) - f(t, y), x - y)}{(x - y, x - y)} \leq \vartheta(t) \quad (10)$$

при  $t_0 \leq t \leq t_0 + \alpha^*$ ;  $\|x - x_0\| \leq b$ ;  $\|y - x_0\| \leq b$ . Тогда для погрешности  $u(t)$  справедлива оценка

$$\|u(t)\| \leq \|u_v\| \exp \left[ \int_{t_v}^t \vartheta(\tau) d\tau \right] + \int_{t_v}^t \|\varepsilon_n^*(s)\| \exp \left[ \int_s^t \vartheta(\tau) d\tau \right] ds, \quad (11)$$

$$t_v \leq t \leq t_0 + \alpha^*.$$

6. Алгоритм продолжения реального  $h_n$ -приближенного решения задачи (к) состоит в следующем. На  $i$ -м шаге продолжений вычисляем оценку  $\left\| u \left( t_0 + \alpha^* + \sum_{s=1}^{i-1} \alpha_s^* \right) \right\|$  по мажоранте (11). Пусть в результате этого вычисления получено  $\left\| u \left( t_0 + \alpha^* + \sum_{s=1}^{i-1} \alpha_s^* \right) \right\| \leq r_i$ .

Параллелепипед  $\Pi_i \subset D$  определяется соотношениями  $|t - t_0 - \alpha^* - \sum_{s=1}^{i-1} \alpha_s^*| \leq a_i$ ;  $\|x - x^n(t_0 + \alpha^* + \sum_{s=1}^{i-1} \alpha_s^*)\| \leq b_i$ ; числа  $M_i$  — соотношением  $M_i = \max_{\Pi_i} \|f(t, x)\|$  и числа  $\alpha_i^*$  — соотношением  $\alpha_i^* = \min \left( a_i, \frac{b_i - r_i - \delta}{\beta M_i} \right)$ ,  $\delta$  — граница погрешностей округлений,  $\beta = 1$  в случае, когда продолжение осуществляется методами типа Эйлера и Рунге.

Замечание. Если область  $D$  ограничена хотя бы в направлении одной из  $p+1$  осей координат, то на каждом шаге алгоритма продолжений параллелепипед  $\Pi_i$  следует строить так, чтобы в направлении ограниченности области  $D$  ее граница и граница параллелепипеда  $\Pi_i$  были достаточно близкими. Если область  $D$  — все  $(t, x^{(1)}, \dots, x^{(p)})$ -пространство, то последовательность параллелепипедов  $\Pi_i$  строим при некотором фиксированном  $a$  и возрастающих  $b_i$ .

Теорема 2. При осуществлении алгоритма продолжения реального  $h_n$ -приближенного решения задачи (к) возможны только следующие случаи:

1) Область  $D$  ограничена хотя бы в направлении одной из  $p+1$  осей координат. На каждом шаге продолжений условие (6) выполнено.

а) При некотором конечном  $q$  оказалось, что  $r_q < b_q$ , но  $r_{q+1} \geq b_{q+1}$ . В этом случае  $q$  шагов продолжений привели в достаточно малую окрестность границы области  $D$ . Дальнейшее продолжение невозможно. Решение

задачи (к) существует и единственно на отрезке  $t_0 \leq t \leq t_0 + \alpha^* + \sum_{s=1}^q \alpha_s^*$ .

б) Априори установлено, что при любом  $q$   $r_q < b_q$ . В этом случае продолжение бесконечно. Решение задачи (к) существует и единственно на полуинтервале  $t_0 \leq t < \infty$ .

2) Область  $D$  произвольна. При некотором конечном  $q_0$   $r_{q_0} < b_{q_0}$ , но на отрезке  $t_0 + \sum_{s=1}^{q_0-1} \alpha_s^* \leq t \leq t_0 + \alpha^* + \sum_{s=1}^{q_0} \alpha_s^*$  условие (6) не выполнено. В этом

случае мажоранта (11) не существует, дальнейшее продолжение невозможно. Решение задачи (к) существует и единственно на отрезке

$t_0 \leq t \leq t_0 + \alpha^* + \sum_{s=1}^{q_0-1} \alpha_s^*$ .

3) Область  $D$  — все  $(t, x^{(1)}, \dots, x^{(p)})$ -пространство. На каждом шаге продолжений условие (6) выполнено, числа  $r_i$  при достаточно больших фиксированных  $n_i$  с каждым шагом продолжений возрастают. В этом случае продолжение приводит в окрестность точки  $t = \tau_0$ , в которой решение задачи (к) неограничено. Решение задачи существует и единственно на отрезке  $t_0 \leq t < \tau_0$ .

4) Область  $D$  предыдущая. Априори установлено, что на любом замкнутом отрезке полуинтервала  $t_0 \leq t < \infty$  условие (6) выполнено и существует функция  $\vartheta(t)$ , определенная и суммируемая на этом отрезке такая, что выполнено условие (10). В этом случае продолжение бесконечно. Решение задачи (к) существует и единственно на полуинтервале  $t_0 \leq t < \infty$ .

7. Определение 4. Реальное  $h_n$ -приближенное решение задачи (к) называем устойчивым на отрезке  $t_v \leq t \leq T$ , если оно непрерывно зависит от начального значения  $x^*(t_v) = x_v^*$ , причем эта непрерывная зависимость равномерная по  $h_n$ : каково бы ни было  $\epsilon > 0$ , найдется такое  $\sigma_v > 0$ , что из неравенства

$$\|x_v^* - x_v^{**}\| \leq \sigma_v \quad (12)$$

вытекает неравенство

$$\|x^* - x^{**}\| = \max_{t_v \leq t \leq T} \|x^*(t) - x^{**}(t)\| < \epsilon, \quad (13)$$

справедливое при любом  $n \geq n_0$ .

Теорема 3. Если функция  $f(t, x)$  достаточно гладкая в области  $D$  и удовлетворяет условию (6) при  $N(t)$ , суммируемой на любом замкнутом отрезке  $(t_0, T^*)$ , содержащемся в отрезке существования решения задачи (к), гарантированном теоремой 2, то реальное  $h_n$ -приближенное решение этой задачи, соответствующее любому из реальных численных методов типа Эйлера, Рунге и Адамса, непременно устойчиво на отрезке  $t_0 \leq t \leq T^*$ .

Киевский государственный университет  
им. Т. Г. Шевченко

Поступило  
24 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Коллатц, Численные методы решения дифференциальных уравнений, ИЛ, 1953.



И. И. ДАНИЛЮК

# ОБ ОБЩЕМ ПРЕДСТАВЛЕНИИ РЕШЕНИЙ ОСЕСИММЕТРИЧЕСКОЙ СТАЦИОНАРНОЙ ЗАДАЧИ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 1 II 1960)

Настоящая заметка посвящена изучению общих свойств решений системы дифференциальных уравнений

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial x}(rV_x) + \frac{\partial}{\partial r}(rV_r) &= 0, \\ \frac{\partial}{\partial x} V_r - \frac{\partial}{\partial r} V_x &= 0,\end{aligned}\tag{1}$$

выражающих несжимаемость жидкости и отсутствие источников и вихрей в поле осесимметрического течения в цилиндрической системе координат.

1. Вводится комплексная запись системы (1). Пусть  $z = x + ir$ ,  $f = V_r + iV_x$ ,  $\frac{\partial}{\partial z} = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial}{\partial x} + i\frac{\partial}{\partial r}\right)$ ; тогда система (1) эквивалентна одному комплексному уравнению

$$\frac{\partial f}{\partial z} - \frac{1}{4ir} f - \frac{1}{4ir} \bar{f} = 0.\tag{1'}$$

Коэффициенты этого уравнения на оси  $x$  обращаются в бесконечность, точно первого порядка, поэтому здесь неприменима хорошо разработанная теория обобщенных аналитических функций (1); однако, благодаря простой структуре и аналитичности их по  $r$  при  $r \neq 0$ , мы можем воспользоваться другим методом И. Н. Векуа, состоящим в продолжении решений в область комплексных аргументов (2, 3). Из эллиптичности системы (1), при  $r \neq 0$  следует, что всякое обобщенное решение  $f(z) \equiv f(x, r)$  уравнения (1') будет аналитичным в окрестности любой точки  $(x_0, r_0)$ ,  $r_0 \neq 0$ , так что, продолжая  $f(x, r)$  в область комплексных значений  $x$  и  $r$ , полагая  $z = x + ir$ ,  $\zeta = x - ir$ , мы получим функцию  $F(z, \zeta) \equiv f\left(\frac{z+\zeta}{2}, \frac{z-\zeta}{2i}\right)$ , аналитическую по  $z, \zeta$  и совпадающую с  $f(x, r)$  на плоскости  $z = \zeta$ . Эта функция, как легко показать (2), удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial F(z, \zeta)}{\partial \zeta} - \frac{1}{2} \frac{1}{z - \zeta} F(z, \zeta) - \frac{1}{2} \frac{1}{z - \zeta} F^*(\zeta, z) = 0,\tag{2}$$

где звездочкой отмечается функция, построенная по  $F(z, \zeta)$  согласно формуле  $F^*(\zeta, z) = \overline{F(\bar{\zeta}, \bar{z})}$ . Общее представление решений уравнений вида (2) дано в работе (2). Мы ставим себе целью эффективно выразить возникающие здесь резольвенты, используя простоту коэффициентов уравнения (2) и тесную связь между уравнением (2) и классическим уравнением Эйлера — Пуассона.

2. Рассмотрим общее уравнение вида (2):

$$\frac{\partial F(z, \zeta)}{\partial \bar{\zeta}} + A(z, \zeta) F(z, \zeta) + B(z, \zeta) F^*(\zeta, z) = 0 \quad (2')$$

в некоторой билиндрической области  $(D_z \times D_\zeta)$ ,  $D_\zeta = D_{\bar{z}}$ , в которой коэффициенты аналитичны и регулярны. Легко показать, что если коэффициенты  $A$  и  $B$  удовлетворяют тождествам

$$\frac{\partial A(z, \zeta)}{\partial z} - B(z, \zeta) B^*(\zeta, z) = -C_1(z, \zeta) A(z, \zeta), \quad (3)$$

$$\frac{\partial B(z, \zeta)}{\partial z} - B(z, \zeta) A^*(\zeta, z) = -C_1(z, \zeta) B(z, \zeta),$$

где  $C_1(z, \zeta)$  — некоторая аналитическая и регулярная в  $(D_z \times D_\zeta)$  функция, то любое решение уравнения (2') удовлетворяет также уравнению второго порядка

$$\frac{\partial^2 F(z, \zeta)}{\partial z \partial \bar{\zeta}} + A(z, \zeta) \frac{\partial F(z, \zeta)}{\partial z} + C_1(z, \zeta) \frac{\partial F(z, \zeta)}{\partial \bar{\zeta}} = 0. \quad (4)$$

Обратное утверждение не имеет места. В самом деле, общее представление решений уравнения (4) имеет вид ((3), гл. I)

$$F(z, \zeta) = \alpha G(z_0, \zeta_0, z, \zeta) + \int_{z_0}^z \varphi(t) G(t, \zeta_0, z, \zeta) dt + \int_{\zeta_0}^{\bar{\zeta}} \varphi_1(\tau) G(z_0, \tau, z, \zeta) d\tau, \quad (5)$$

где  $\varphi(t)$  и  $\varphi_1(\tau)$  — произвольные аналитические функции в областях  $D_z$ ,  $D_\zeta$  соответственно,  $z_0 \in D_z$ ,  $\zeta_0 \in D_\zeta$ ,  $\alpha = \text{const}$ ,  $G(z, \zeta, t, \tau)$  — функция Римана уравнения (4), и содержит, таким образом, две аналитические функции, между тем общее представление решений уравнения (2') содержит одну аналитическую функцию. Поэтому, чтобы решения уравнения (4) удовлетворяли также уравнению (2'), между  $\varphi(t)$  и  $\varphi_1(\tau)$  должна существовать некоторая зависимость. Эта зависимость выясняется следующей теоремой.

**Теорема 1.** Любое решение уравнения (2') в предположении (3) может быть представлено по формуле (5), в которой  $G$  — функция Римана уравнения (4),  $z_0$  — фиксированная точка  $D_z$ ,  $\zeta_0 = \bar{z}_0$ ,  $\alpha$  — произвольная постоянная, а функции  $\varphi(t)$ ,  $\varphi_1(\tau)$  связаны обыкновенным дифференциальным уравнением

$$\varphi(z) = -\frac{1}{B^*(\zeta_0, z)} \frac{d\varphi_1^*(z)}{dz} + \frac{1}{B^*(\zeta_0, z)} \left[ \frac{\partial B^*(\zeta_0, z)}{\partial z} - C_1(z, \zeta_0) B^*(\zeta_0, z) \right] \varphi_1^*(z), \quad (6)$$

причем  $\varphi_1(\zeta_0) = -\bar{\alpha} B(z_0, \zeta_0)$  и, разумеется,  $B^*(\zeta_0, z) \neq 0$ .

Обратно, если функции  $\varphi(t)$  и  $\varphi_1(\tau)$  связаны уравнением (6), регулярны в  $D_z$  и  $D_\zeta$  соответственно, причем  $\varphi_1(\zeta_0) = -\bar{\alpha} B(z_0, \zeta_0)$ , то формула (5) представляет решение уравнения (2') при любом значении постоянной  $\alpha$ .

3. Общее представление всех регулярных решений уравнения (2') получается теперь из формулы (5) исключением функции  $\varphi(t)$  из уравнения (6) и почленным интегрированием

$$F(z, \zeta) = -\frac{\varphi_1^*(z)}{B^*(\zeta_0, z)} G(z, \zeta_0, z, \zeta) + \int_{z_0}^z G(z_0, \tau, z, \zeta) \varphi_1(\tau) d\tau + \\ + \int_{z_0}^z \left[ \frac{\partial G(t, \zeta_0, z, \zeta)}{\partial t} - C_1(t, \zeta_0) G(t, \zeta_0, z, \zeta) \right] \frac{\varphi_1^*(t)}{B^*(\zeta_0, t)} dt. \quad (7)$$



Функция  $\varphi_1(\tau)$  выбирается в этой формуле совершенно произвольно с сохранением только регулярности, поскольку условие  $\varphi_1(\xi_0) = -\bar{\alpha}B(z_0, \xi_0)$  в силу произвола  $\alpha$  не накладывает на  $\varphi_1$  никакого ограничения. Поэтому упомянутые выше резольвенты  $\Gamma_1, \Gamma_2$  из статьи <sup>(2)</sup>, с учетом некоторых проделанных там предварительных преобразований, выражаются по формулам

$$\Gamma_1(z, \xi, t, \xi_0) = -\frac{1}{G(z, \xi_0, z, \xi)} \left[ \frac{\partial G(t, \xi_0, z, \xi)}{\partial t} - C_1(t, \xi_0) G(t, \xi_0, z, \xi) \right], \quad (8)$$

$$\Gamma_2(z, \xi, z_0, \tau) = -\frac{1}{G(z, \xi_0, z, \xi)} G(z_0, \tau, z, \xi) B(z_0, \tau).$$

4. Условия (3) для уравнения (2) выполняются, как нетрудно проверить, при значении функции  $C_1(z, \xi) = \frac{3}{2} \frac{1}{z - \xi}$ . Поэтому уравнение (4) является в нашем случае уравнением Эйлера—Пуассона со значениями  $\beta' = 1/2, \beta = 3/2$ . Функция Римана выражается тогда через гипергеометрическую функцию Гаусса (см., например, <sup>(4)</sup>). Для наших значений параметров  $\beta'$  и  $\beta$  ее можно выразить даже через второй полный эллиптический интеграл  $E(z)$ ; как показывают несложные преобразования, функция Римана имеет вид

$$G(z, \xi, t, \tau) = \frac{2}{\pi} \frac{\xi - z}{\tau - t} \sqrt{\frac{\tau - z}{\xi - t}} E(\sqrt{\sigma}), \quad \sigma = \frac{(z - t)(\xi - \tau)}{(z - \tau)(\xi - t)}.$$

Уравнение (6) в этом случае имеет вид

$$\varphi(z) = 2(\xi - z) \frac{d\varphi_1^*(z)}{dz} - 5\varphi_1^*(z).$$

В качестве области  $D_z$  можно взять любую область в верхней полуплоскости. Тогда общее представление уравнения (2) может быть записано в виде

$$\begin{aligned} F(z, \xi) = & \frac{2}{\pi} \frac{1}{\xi - z} \left\{ \alpha(\xi_0 - z_0) \sqrt{\frac{\xi - z_0}{\xi_0 - z}} E\left(\sqrt{\frac{(z_0 - z)(\xi_0 - \xi)}{(z_0 - \xi)(\xi_0 - z)}}\right) + \right. \\ & + \int_{z_0}^z \varphi(t) (\xi_0 - t) \sqrt{\frac{t - \xi}{z - \xi_0}} E\left(\sqrt{\frac{(t - z)(\xi_0 - \xi)}{(t - \xi)(\xi_0 - z)}}\right) dt + \\ & \left. + \int_{\xi_0}^{\xi} \varphi_1(\tau) (\tau - z_0) \sqrt{\frac{\xi - z_0}{\tau - z}} E\left(\sqrt{\frac{(z_0 - z)(\tau - \xi)}{(z_0 - \xi)(\tau - z)}}\right) d\tau \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

Из результатов <sup>(3)</sup>, гл. I, следует, что формула  $f(x, r) = F(z, \bar{z})$  исчерпывает все регулярные решения уравнения (1').

5. Представление (9) значительно упрощается для решений, обладающих первыми производными, ограниченными вплоть до оси симметрии  $r = 0$ . Именно, допустим, что отрезок  $L$  оси  $r = 0$  является частью границы области  $D_z$ . Пусть  $f(x, r)$  ограничено в точке  $x_0 \in L$  при приближении точки  $z_0$  к  $x_0$  по пути некасательному к  $L$ . Тогда формула (9) может быть записана в виде

$$\begin{aligned} F(z, \xi) = & \frac{2}{\pi} \frac{1}{\xi - z} \left\{ \int_{x_0}^z \Phi(t) \sqrt{\frac{t - \xi}{z - x_0}} E\left(\sqrt{\frac{(t - z)(x_0 - \xi)}{(t - \xi)(x_0 - z)}}\right) dt + \right. \\ & \left. + \int_{x_0}^{\xi} \Phi_1(\tau) \sqrt{\frac{\xi - x_0}{\tau - z}} E\left(\sqrt{\frac{(\tau - \xi)(x_0 - z)}{(\tau - z)(x_0 - \xi)}}\right) d\tau \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

где  $\Phi_1(\tau) = \varphi_1(\tau)(\tau - x_0)$ ,  $\Phi(t) = \varphi(t)(x_0 - z)$ , так что удовлетворяется уравнение

$$\Phi(z) = 2(x_0 - z) \frac{d\Phi_1^*(z)}{dz} - 3\Phi_1^*(z). \quad (11)$$

Необходимые и достаточные условия ограниченности решения  $F(z, \zeta)$  при  $z = \zeta$ , т. е. условия ограниченности решения  $f(x, r) = F(z, \bar{z})$  на отрезке  $L$ , устанавливаются следующей теоремой.

**Теорема 2.** *Всякое регулярное на отрезке  $L$  решение  $f$  уравнения (1') представимо по формуле  $f(x, r) = F(z, \bar{z})$ , где  $F(z, \zeta)$  выражается по формуле (10), причем функции  $\Phi(t)$ ,  $\Phi_1(\tau)$ , аналитичные и регулярные в областях  $D_z$ ,  $D_\zeta$  соответственно, удовлетворяют условию  $\operatorname{Re} \Phi = \operatorname{Re} \Phi_1 = 0$  на  $L$ , т. е. допускают аналитическое продолжение по принципу симметрии на всю область  $\Delta = D_z + L + D_\zeta$ . Во всей области определения эти функции связаны дифференциальным уравнением (11). Обратно, если функции  $\Phi(t)$  и  $\Phi_1(\tau)$  связаны уравнением (11) и удовлетворяют условиям  $\operatorname{Re} \Phi = \operatorname{Re} \Phi_1 = 0$  на  $L$ , то функция  $F(z, \zeta)$ , построенная по формуле (10), аналитична во всей области  $\Delta_z \times \Delta_\zeta$ , так что соответствующее решение  $f(x, r) = F(z, \bar{z})$  уравнения (1') регулярно на отрезке  $L$ .*

Если не предполагать, что  $\Phi(z)$  и  $\Phi_1(\zeta)$  удовлетворяют условиям  $\operatorname{Re} \Phi = \operatorname{Re} \Phi_1 = 0$  на  $L$ , то  $F(z, \zeta)$  будет иметь на плоскости  $z = \zeta$  полюс первого порядка. Заметим также, что достаточно потребовать выполнения условий теоремы только для функции  $\Phi_1$ : для функции  $\Phi$  эти условия следуют тогда из уравнения (11).

Представление (7) совместно с теоремой 2 дают возможность исследовать задачу на обтекание стационарным безграничным осесимметричным потоком несжимаемой жидкости тела вращения методом сингулярных интегральных уравнений по контуру.

Поступило  
1. II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Н. Векуа, Обобщенные аналитические функции, М., 1959. <sup>2</sup> И. Н. Векуа, Матем. сборн., 31 (73), № 2, 217 (1952). <sup>3</sup> И. Н. Векуа, Новые методы решения эллиптических уравнений, М., 1948. <sup>4</sup> Ф. Трикоми, Лекции по уравнениям в частных производных, ИЛ, 1957.



Академик АН АрмССР М. М. ДЖРБАШЯН и А. Б. НЕРСЕСЯН

# РАЗЛОЖЕНИЯ ПО СПЕЦИАЛЬНЫМ БИОРТОГОНАЛЬНЫМ СИСТЕМАМ И КРАЕВЫЕ ЗАДАЧИ ДЛЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ДРОБНОГО ПОРЯДКА

В данной заметке исследуются специальные биортogonalные системы образованные из линейных комбинаций функций типа Миттаг-Лефлера

$$E_{\rho}(z; \mu) = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{z^k}{\Gamma(\mu + k\rho^{-1})} \quad (\mu > 0, \rho \geq 1/2), \quad (1)$$

и приводятся формулировки теорем о равносходимости разложений по этим системам с обычными рядами Фурье. Далее приводятся постановки взаимно сопряженных краевых задач для некоторых классов дифференциальных уравнений дробного порядка  $1/\rho$  ( $\rho \geq 1/2$ ) на конечном отрезке, собственные и присоединенные функции которых совпадают с построенными биортogonalными системами при частных значениях параметров.

Приводимые ниже результаты представляют собой дискретные аналоги теории особых интегральных преобразований, развитой в работе (1) одного из авторов данной заметки.

1°. Построение биортogonalной системы. Введем в рассмотрение функции

$$y(x, \lambda, \rho) = \sum_{j=1}^2 a_j x^{\mu_j-1} E_{\rho}(\lambda x^{1/\rho}; \mu_j); \quad z(x, \lambda, \rho) = \sum_{j=1}^2 b_j (l-x)^{\nu_j-1} E_{\rho}(\lambda (l-x)^{1/\rho}; \nu_j), \quad (2)$$

$$\omega(\lambda, \rho) = \lambda \sum_{j_1, j_2=1}^2 a_{j_1} b_{j_2} l^{\mu_{j_1} + \nu_{j_2} - 1} E_{\rho}(\lambda l^{1/\rho}; \mu_{j_1} + \nu_{j_2}),$$

где  $x \in (0, l)$ ;  $\lambda$  — комплексное переменное. Функции (2) целые, имеют порядок  $\rho$ , а их тип  $\leq l$ .

Для определенности будем полагать, что

$$\rho \geq 1/2, \quad \mu_1 > \mu_2 \geq 0, \quad \nu_1 > \nu_2 \geq 0, \quad a_1^2 + a_2^2 = b_1^2 + b_2^2 = 1. \quad (3)$$

Доказывается, что справедлива интегральная формула

$$\int_0^l y(x, \lambda, \rho) z(x, \lambda^*, \rho) dx = \frac{\omega(\lambda, \rho) - \omega(\lambda^*, \rho)}{\lambda - \lambda^*} \quad (4)$$

при любых  $\lambda$  и  $\lambda^*$ .

В предположении, что

$$\tau_{\rho} = \max_{e_0} \{1 + \rho(1 - \mu_{j_1} - \nu_{j_2})\} = 1 + \rho(1 - \mu_r - \nu_s) \geq 0, \quad (5)$$

где  $e_0$  — множество тех комбинаций индексов  $j_1, j_2 (= 1, 2)$ , при которых  $a_{j_1} b_{j_2} \neq 0$ , устанавливаются следующие предложения:

а) Для любого  $A_0 \in (-\infty, +\infty)$  функция  $\omega(\lambda, \rho) - A_0$  имеет счетное множество нулей (кроме, быть может, случая  $\rho = 1, \tau_1 = 0$ , когда возможно исключительное значение  $A_0 = -\text{sign}(a_2 b_2)$ ).

При  $\rho \geq 1/2$  все достаточно большие по модулю нули функции  $\omega(\lambda, \rho) - A_0$  простые (за исключением, быть может, случая  $\rho = 1/2, \tau_{1/2} = 0$ , когда  $1 + A_0 \text{sign}(a_2 b_2) = \pm 1$ ).

б) Если  $\rho = 1/2$ , то все нули с достаточно большим модулем лежат на полусоси  $(-\infty, 0)$  и при их нумеровании в порядке неубывания модулей имеет место асимптотическая формула

$$\lambda_k = -\left(\frac{\pi k}{l}\right)^2 \left\{1 + O\left(\frac{1}{k}\right)\right\}. \quad (6)$$

Если же  $\rho > 1/2$ , то при нумеровании нулей, лежащих в полуплоскостях  $\text{Im } \lambda > 0$  и  $\text{Im } \lambda < 0$  соответственно, имеют место асимптотические формулы

$$\lambda_k^{(\pm)} = e^{\pm i\pi/\varepsilon\rho} \left(\frac{2\pi k}{l}\right)^{1/\rho} \left\{1 + O\left(\frac{\log k}{k}\right)\right\}. \quad (7)$$

Пусть  $\{\lambda_k\}$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) — последовательность всех нулей функции  $\omega(\lambda, \rho) - A_0$ , пронумерованных в порядке неубывания модулей, независимо от их кратности.

в) Отнесем нулю  $\lambda_n$  кратности  $p_n \geq 1$  две системы функций

$$\frac{\partial^j y(x, \lambda, \rho)}{\partial \lambda^j} \bigg|_{\lambda=\lambda_n}, \quad \sum_{k=0}^{p_n-j-1} \frac{b^{(n)}_{p_n-j-k-1}}{k! j!} \frac{\partial^{k+j} z(x, \lambda, \rho)}{\partial \lambda^k} \bigg|_{\lambda=\lambda_n} \quad (j = 0, 1, \dots, p_n - 1), \quad (8)$$

где

$$b_k^{(n)} = \frac{1}{k!} \frac{d^k}{d\lambda^k} \left\{ \frac{(\lambda - \lambda_n)^{p_n}}{\omega(\lambda, \rho) - A_0} \right\} \bigg|_{\lambda=\lambda_n} \quad (k = 0, 1, \dots, p_n - 1). \quad (9)$$

Пронумеруем все группы\* функций (8) в порядке неубывания чисел  $|\lambda_n|$ , притом так, чтобы для каждого  $\lambda_n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) соответствующим  $j$ -м функциям из этих групп придавались одинаковые номера. Из (4) следует, что получаемые таким образом две счетные системы функций  $\{Y_k(x, \rho)\}$  и  $\{Z_k(x, \rho)\}$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) биортогональны на отрезке  $[0, l]$  в смысле

$$\int_0^l Y_p(x, \rho) Z_q(x, \rho) dx = \begin{cases} 0, & p \neq q, \\ 1, & p = q \end{cases} \quad (p, q = 1, 2, \dots). \quad (10)$$

2°. Теоремы разложения. Отнесем к классу  $L_1\{0, l\}$  все те функции из класса  $L_1(0, l)$ , которые ограничены в некоторых окрестностях точек  $x = 0$  и  $x = l$ .

Теорема 1. Пусть  $\rho = 1/2$  и параметры  $\mu_{j_1}, \nu_{j_2}$  ( $j_1, j_2 = 1, 2$ ) удовлетворяют условиям (3), (5), а также условию

$$\max(\mu_r, \nu_s) < 3. \quad (11)$$

Если  $f(x) \in L_1\{0, l\}$ , то равномерно относительно  $x \in [\varepsilon, l - \varepsilon]$  (где  $0 < \varepsilon < l/2$  любое) справедливо равенство

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \sum_{k=1}^n \left( \int_0^l f(t) Z_k(t, 1/2) dt \right) Y_k(x, 1/2) - \frac{1}{\pi} \int_0^l f(t) \frac{\sin \frac{\pi n}{l}(x-t)}{x-t} dt \right\} = 0. \quad (12)$$

Аналогичное утверждение имеет место при разложении функции  $f(x) \in L_1\{0, l\}$  по системе  $\{Z_k(x, 1/2)\}$  ( $k = 1, 2, \dots$ ).

\* Заметим, что, по а),  $p_n = 1$  при  $n \gg N$ , за исключением случая, указанного там, когда  $p_n = 2, n \geq 2$ .



Для формулировки теоремы разложения в случае  $\rho > 1/2$  необходимы некоторые определения и обозначения. Пусть  $f(x) \in L_1(0, l)$ , тогда дробным интегралом порядка  $\alpha > 0$  с началом в точке  $x = 0$  называют функцию

$$\frac{d^{-\alpha}}{dx^{-\alpha}} f(x) \equiv \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_0^x (x-t)^{\alpha-1} f(t) dt \in L_1(0, l), \quad (13)$$

а дробным интегралом порядка  $\alpha > 0$  с концом в точке  $x = l$  — функцию

$$\frac{d^{-\alpha}}{d(l-x)^{-\alpha}} f(x) \equiv \frac{1}{\Gamma(\alpha)} \int_x^l (t-x)^{\alpha-1} f(t) dt \in L_1(0, l). \quad (14)$$

В случае  $\alpha = 0$  естественно оба дробных интеграла (13) и (14) отождествлять с самой функцией  $f(x)$ .

Условимся считать, что  $f(x) \in L_1^{(\alpha)}[0, l]$  ( $\alpha > 0$ ), если  $f(x)$  представляет собой дробный интеграл вида (13) от некоторой функции  $g_f(x) \in L_1\{0, l\}$ .

Аналогично, скажем, что  $f(x) \in L_1^{(\alpha)}\{0, l\}$  ( $\alpha > 0$ ), если она представляет собой дробный интеграл вида (14) от некоторой функции  $g_f(x) \in L_1\{0, l\}$ .

Тогда естественно считать тождественными классы  $L_1^{(0)}[0, l]$ ,  $L_1^{(0)}\{0, l\}$  и  $L_1\{0, l\}$ . Обозначим далее

$$A_k^{(\rho)} = - \sum_{i_1, i_2=1}^2 \frac{a_{i_1} b_{i_2} l^{\mu_{i_1} + \nu_{i_2} - k\rho^{-1} - 1}}{\Gamma(\mu_{i_1} + \nu_{i_2} - k\rho^{-1})} \quad (k = 1, 2, \dots) \quad (15)$$

и, полагая, что  $A_2^{(\rho)} \neq 0$ , введем функции

$$Y_0(x, \rho) = \sum_{j=1}^2 \frac{a_j x^{\mu_j - \rho^{-1} - 1}}{\Gamma(\mu_j - \rho^{-1})}, \quad Z_0(x, \rho) = \frac{-1}{A_2^{(\rho)}} \sum_{j=1}^2 \frac{b_j (l-x)^{\nu_j - \rho^{-1} - 1}}{\Gamma(\nu_j - \rho^{-1})}. \quad (16)$$

При  $A_0 = A_1^{(\rho)}$  дополнительно положим

$$\rho > 1, \quad A_2^{(\rho)} \neq 0, \quad \min\{\mu_r, \nu_s\} > \frac{1}{\rho}. \quad (17)$$

В этом случае системы  $\{Y_p(x, \rho)\}$  и  $\{Z_p(x, \rho)\}$  ( $p = 0, 1, 2, \dots$ ) биортогональны на  $[0, l]$  в смысле формулы (10). Будем полагать, что  $\alpha = \tau_p / \rho$  при  $A_0 \neq A_1^{(\rho)}$  и  $\alpha = (\tau_p + 1) / \rho$  при  $A_0 = A_1^{(\rho)}$ .

**Теорема 2.** Если  $\mu_r > 0$  и  $f(x) \in L_1^{(\alpha)}[0, l]$ , то равномерно относительно  $x \in [\varepsilon, l - \varepsilon]$  (где  $0 < \varepsilon < l/2$  любое) справедливо предельное равенство

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left\{ \sum_{k=1}^n Y_k(x, \rho) \int_0^l f(t) Z_k(t, \rho) dt - \frac{1}{\pi} \int_0^l f(t) \frac{\sin \frac{\pi n}{l} (x-t)}{x-t} dt \right\} = \begin{cases} 0 & \text{при } A_0 \neq A_1^{(\rho)}, \\ -\left(1 - \frac{1}{2\rho}\right) Y_0(x, \rho) \int_0^l f(t) Z_0(t, \rho) dt & \text{при } A_0 = A_1^{(\rho)}. \end{cases} \quad (18)$$

Аналогичная теорема имеет место и для разложения функции  $f(x) \in L_1^{(\alpha)}\{0, l\}$  по системе  $\{Z_k(x, \rho)\}$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) при  $\nu_s > 0$ .

Отметим несколько необычный факт, заключающийся в присутствии множителя  $\left(1 - \frac{1}{2\rho}\right)$  в формуле (18) при  $A_0 = A_1^{(\rho)}$ . Не имея пока исчерпывающего объяснения этого факта, отметим все же, что он не противоре-

речит биортогональности систем  $\{Y_k(x, \rho)\}$  и  $\{Z_k(x, \rho)\}$  ( $k = 0, 1, 2, \dots$ ), так как функция  $Y_0(x, \rho)$ , например, не принадлежит классу  $L_1^{(\alpha)}[0, l]$ .

3°. Краевая задача. Как известно, функцию  $g(x) \in L_1(0, l)$  называют дробной производной от функции  $f(x) \in L_1(0, l)$  порядка  $\alpha > 0$  с началом в точке  $x = 0$ , если  $f(x) = \frac{d^{-\alpha}}{dx^{-\alpha}} g(x)$ . Обозначив тогда

$$g(x) = \frac{d^\alpha}{dx^\alpha} f(x) \quad (19)$$

в дальнейшем под символом  $d^\alpha/dx^\alpha$  будем подразумевать дробный интеграл при  $\alpha \leq 0$  и дробную производную при  $\alpha > 0$ . Аналогично определяется дробная производная  $d^\alpha/d(l-x)^\alpha$  от функции  $f(x) \in L_1(0, l)$  порядка  $\alpha > 0$  с концом в точке  $x = l$ .

Пусть вещественные параметры  $\xi, \eta$  и  $A_0$  произвольны, а  $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$  и  $\rho$  связаны соотношением  $1/\rho = 2 + \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$  и удовлетворяют условиям  $\rho \geq 1/2, -1 < \alpha_1, \alpha_3 < 1/\rho, \alpha_2 > -2$ .

Рассмотрим в классе функций  $L_1(0, l)$  следующие краевые задачи, которые естественно назвать взаимно сопряженными:

$$(A) \begin{cases} \frac{d^{\alpha_3}}{dx^{\alpha_3}} \frac{d}{dx} \frac{d^{\alpha_2}}{dx^{\alpha_2}} \frac{d}{dx} \frac{d^{\alpha_1}}{dx^{\alpha_1}} y(x) = \lambda y(x) & (0 \leq x \leq l), \\ \frac{d^{\alpha_1}}{dx^{\alpha_1}} y(x) \Big|_{x=0} = \sin \xi, & \frac{d^{\alpha_2}}{dx^{\alpha_2}} \frac{d}{dx} \frac{d^{\alpha_1}}{dx^{\alpha_1}} y(x) \Big|_{x=0} = -\cos \xi, \end{cases} \quad (20)$$

$$(21)$$

$$\frac{d^{\alpha_1}}{dx^{\alpha_1}} y(x) \Big|_{x=l} \cos \eta + \frac{d^{\alpha_2}}{dx^{\alpha_2}} \frac{d}{dx} \frac{d^{\alpha_1}}{dx^{\alpha_1}} y(x) \Big|_{x=l} \sin \eta = A_0; \quad (22)$$

$$(A^*) \begin{cases} \frac{d^{\alpha_1}}{d(l-x)^{\alpha_1}} \frac{d}{dx} \frac{d^{\alpha_2}}{d(l-x)^{\alpha_2}} \frac{d}{dx} \frac{d^{\alpha_3}}{d(l-x)^{\alpha_3}} z(x) = \lambda z(x) & (0 \leq x \leq l), \\ \frac{d^{\alpha_3}}{d(l-x)^{\alpha_3}} z(x) \Big|_{x=0} \cos \xi + \frac{d^{\alpha_2}}{d(l-x)^{\alpha_2}} \frac{d}{dx} \frac{d^{\alpha_3}}{d(l-x)^{\alpha_3}} z(x) \Big|_{x=0} \sin \xi = A_0, \\ \frac{d^{\alpha_3}}{d(l-x)^{\alpha_3}} z(x) \Big|_{x=l} = \sin \eta, & \frac{d^{\alpha_2}}{d(l-x)^{\alpha_2}} \frac{d}{dx} \frac{d^{\alpha_3}}{d(l-x)^{\alpha_3}} z(x) \Big|_{x=l} = -\cos \eta. \end{cases} \quad (20^*)$$

$$(21^*)$$

$$(22^*)$$

Обозначим через  $y(x, \lambda)$  решение задачи (20), (21), а через  $z(x, \lambda)$  — решение задачи (20\*), (22\*). Решения этих задач в классе  $L_1(0, l)$  существуют и единственны. Если в формулах (2) положить

$$\mu_1 = 1 + \alpha_1, \quad \mu_2 = 2 + \alpha_1 + \alpha_2, \quad \nu_1 = 1 + \alpha_3, \quad \nu_2 = 2 + \alpha_2 + \alpha_3, \quad (23)$$

$$a_1 = \sin \xi, \quad a_2 = -\cos \xi, \quad b_1 = \sin \eta, \quad b_2 = \cos \eta,$$

то оказывается, что

$$y(x, \lambda, \rho) \equiv y(x, \lambda), \quad z(x, \lambda, \rho) \equiv z(x, \lambda) \quad (0 \leq x \leq l), \quad (24)$$

а собственные значения задачи (A) и (A\*) совпадают и являются  $A_0$ -точками функции  $\omega(\lambda) \equiv \omega(\lambda, \rho)$ . Таким образом, биортогональная система (10) при частных значениях параметров (23) является системой собственных и присоединенных функций задач (A) и (A\*), а теоремы 1 и 2 суть теоремы о равносходимости разложений по системам собственных и присоединенных функций задач (A) и (A\*) с обычными рядами Фурье.

Институт математики и механики  
Академии наук АрмССР

Поступило  
9 II 1960

Ереванский государственный университет

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. М. Джрбашян, Изв. АН СССР, сер. матем., 19, 133 (1955).



Е. В. ЗОЛОТАРЕВА

# ЗАДАЧА ДИРИХЛЕ ДЛЯ ОДНОГО КЛАССА ЭЛЛИПТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

(Представлено академиком И. Н. Векуа 3 II 1960)

Известно, что задача Дирихле (первая краевая задача) для линейных систем эллиптического типа в смысле И. Г. Петровского, вообще говоря, не является задачей фредгольмова типа <sup>(1)</sup>. Альтернативы Фредгольма для указанной задачи всегда имеют место, если обычное требование эллиптичности усилено условием сильной эллиптичности <sup>(2)</sup>. Представляет интерес изучение задачи Дирихле для эллиптических систем без требования условия сильной эллиптичности.

Пусть имеется система линейных дифференциальных уравнений с частными производными второго порядка вида

$$Au_{xx} + 2Bu_{xy} + Cu_{yy} = 0, \quad (1)$$

где  $A = \|A_{ik}\|$ ,  $B = \|B_{ik}\|$ ,  $C = \|C_{ik}\|$  — заданные действительные постоянные квадратные матрицы порядка  $n$ ;  $u = (u_1, u_2, \dots, u_n)$  — искомый вектор.

Система (1) называется эллиптической в смысле И. Г. Петровского, если все  $2n$  корней характеристического уравнения

$$\det |A + 2B\lambda + C\lambda^2| = 0 \quad (2)$$

комплексны (не вещественны).

Обозначим через  $\lambda_1, \dots, \lambda_\mu, \bar{\lambda}_1, \dots, \bar{\lambda}_\mu$  корни уравнения (2), а через  $k_1, \dots, k_\mu$  — кратности этих корней.

Общее представление регулярных в конечной односвязной области  $D$  решений системы (1) имеет вид <sup>(3)</sup>

$$u = \operatorname{Re} \sum_{j=1}^{\mu} \sum_{l=1}^{k_j} \sum_{m=0}^{l-1} C_{lm}^{(j)} \bar{z}_j^m \varphi_{jl}^{(m)}(z_j), \quad (3)$$

где  $\varphi_{jl}$  являются произвольными голоморфными в области  $D$  функциями переменных  $z_j = x + \lambda_j y$  соответственно, верхний индекс  $m$  функции  $\varphi_{jl}$  указывает порядок производной по  $z_j$ , а  $C_{lm}^{(j)}$  — вполне определенные постоянные векторы, которые выражаются исключительно через коэффициенты системы (1), причем для нахождения  $C_{lm}^{(j)}$  требуется решение линейных алгебраических систем, коэффициенты которых выражаются при помощи коэффициентов системы (1).

Задача Дирихле для системы (1) заключается в определении регулярного в области  $D$  решения этой системы, непрерывного вплоть до контура  $\Gamma$  области  $D$  и удовлетворяющего условию

$$u = f \quad \text{на } \Gamma, \quad (4)$$

где  $f = (f_1, \dots, f_n)$  — заданный вектор.

В настоящей заметке мы ограничиваемся исследованием задачи Дирихле для системы (1) в случае  $n = 2$  в круговой области при наличии кратного корня уравнения (2).

Пусть  $\lambda$  — двукратный корень уравнения (2). Без ограничения общности можно предполагать, что  $\lambda = i$ . Этого всегда можно добиться неособым аффинным преобразованием независимых переменных; однако, если до преобразования переменных область  $D$  была кругом  $|z| < 1$ , то после преобразования она перейдет, вообще говоря, в эллипс.

Итак, будем предполагать, что  $\lambda = i$  является двукратным корнем уравнения (2), а область  $D$  совпадает с кругом  $|z| < 1$ . Предположим также, что заданный на окружности  $\Gamma$  круга  $D$  вектор  $f = (f_1, f_2)$  удовлетворяет условию Гельдера.

В рассматриваемом случае общее представление регулярных в области  $D$  решений системы (1), в силу (3), имеет вид

$$u = \operatorname{Re} [a\Phi(z) + a_1\Psi(z) + a_2\bar{z}\Psi'(z)], \quad (5)$$

где  $\Phi(z)$  и  $\Psi(z)$  — голоморфные в  $D$  функции переменного  $z = x + iy$ , а векторы  $a, a_1, a_2$  являются решениями системы

$$\begin{aligned} (A + 2Bi - C)a &= 0, & (A + 2Bi - C)a_2 &= 0, \\ (A + 2Bi - C)a_1 + 2(A + C)a_2 &= 0. \end{aligned} \quad (6)$$

Ранг  $r$  матрицы  $A + 2Bi - C$  либо 1, либо 0. В случае  $r = 1$ , выбирая определенное (не нулевое) значение для вектора  $a$ , будем иметь  $a_2 = \mu a$ , где  $\mu$  — скаляр. Для третьей группы уравнений (6) относительно вектора  $a_1$  будут соблюдены условия разрешимости, и мы можем написать  $a_1 = \nu a + \mu b$ , где  $\mu b$  — частное решение неоднородной системы этой же группы уравнений.

Следовательно, общее представление (5) мы можем переписать в виде

$$u = \operatorname{Re} [a\varphi(z) + b\psi(z) + \bar{a}z\psi'(z)], \quad (7)$$

где  $\Phi(z) + \nu\Psi(z) \equiv \varphi(z)$ ,  $\mu\Psi(z) \equiv \psi(z)$ .

Если  $r = 0$ , очевидно, имеем  $B = 0$ ,  $A = C$ , и, следовательно, система (1) имеет вид  $A(u_{xx} + u_{yy}) = 0$ . Но  $\det A \neq 0$ . Отсюда заключаем, что система (1) расщеплена:  $\Delta u_i = 0$  ( $i = 1, 2$ ), где  $\Delta$  — оператор Лапласа. Поэтому сразу заключаем, что при  $r = 0$  задача Дирихле для системы (1) всегда разрешима, и притом единственным образом.

Остается рассмотреть случай  $r = 1$ . Будем исходить из общего представления (7). Приравнявая выражение для  $u(x, y)$  из (7) на окружности  $\Gamma$  функции  $f$ , легко получим соотношение

$$a\varphi(z) + b\psi(z) + a\frac{\psi'(z) - \psi'(0)}{z} + \bar{a}\overline{\varphi(0)} + \bar{b}\overline{\psi(0)} + \bar{a}\overline{\psi'(0)} + \bar{a}\overline{\psi'(0)}z = -\frac{1}{\pi i} \int \frac{f(t) dt}{t - z}. \quad (8)$$

Следуя (3), систему (1) будем называть слабо связанной, если векторы  $a$  и  $b$  линейно независимы. В противном случае систему (1) будем называть сильно связанной. Ввиду того, что

$$\begin{aligned} a\varphi(0) + b\psi(0) + a\psi'(0) + \bar{a}\overline{\varphi(0)} + \bar{b}\overline{\psi(0)} + \bar{a}\overline{\psi'(0)} &= \frac{1}{\pi i} \int \frac{f(t) dt}{t}, \\ a\varphi'(0) + b\psi'(0) + \frac{a}{2}\psi''(0) + \bar{a}\overline{\psi'(0)} &= \frac{1}{\pi i} \int \frac{f(t) dt}{t^2}, \end{aligned} \quad (9)$$

соотношение (8) можно переписать в виде

$$a[\varphi(z) - \varphi(0) - \varphi'(0)z] + b[\psi(z) - \psi(0) - \psi'(0)z] + a\frac{\psi'(z) - \psi'(0) - \psi''(0)z - \frac{1}{2}\psi'''(0)z^2}{z} = \frac{1}{\pi i} \int \left( \frac{1}{t - z} - \frac{1}{t} - \frac{z}{t^2} \right) f(t) dt. \quad (10)$$

В случае слабо связанной системы (1) для однородной задачи Дирихле ( $f = 0$ ) из (10) получим

$$\psi(z) = \psi(0) + \psi'(0)z, \quad \varphi(z) = \varphi(0) + \varphi'(0)z.$$

Отсюда следует, что рассматриваемая однородная задача Дирихле имеет лишь тривиальное решение

$$u_0(x, y) = \operatorname{Re} \{a[\varphi(0) + \varphi'(0)z] + b[\psi(0) + \psi'(0)z] + a\bar{z}\psi'(0)\} = 0.$$

Пользуясь опять формулой (10), заключаем, что неоднородная задача Дирихле всегда имеет единственное решение, и оно выписывается в явном виде

$$u(x, y) = (z\bar{z} - 1) \operatorname{Re} \left\{ aM \frac{1}{\pi i} \int_{\Gamma} \frac{f_1(t)(2t - z)}{t^2(t - z)^2} dt + \frac{aN}{\pi i} \int_{\Gamma} \frac{f_2(t)(2t - z)}{t^2(t - z)^2} dt \right\} + \\ + \operatorname{Re} \frac{1}{\pi i} \int_{\Gamma} \frac{f dt}{t - z} - \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{f(t) dt}{t}, \quad (11)$$

$$\text{где } M = -\frac{a_2}{a_1 b_2 - a_2 b_1}, \quad N = \frac{a_1}{a_1 b_2 - a_2 b_1}.$$

Если система (1) сильно связана, имеем  $b = \mu a$ , где  $\mu$  — скалярный параметр. В этом случае, в силу (10), неоднородная задача Дирихле будет разрешима лишь при тождественном соблюдении условия

$$\int_{\Gamma} \left( \frac{1}{t - z} - \frac{1}{t} - \frac{z}{t^2} \right) (a_2 f_1(t) - a_1 f_2(t)) dt = 0. \quad (12)$$

Тождество (12), очевидно, эквивалентно условиям

$$\int_{\Gamma} (\bar{a}_2 f_1(t) - \bar{a}_1 f_2(t)) t^k dt = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (13)$$

причем, если условия (13) соблюдены, то решение неоднородной задачи Дирихле существует и выписывается явно

$$u(x, y) = (z\bar{z} - 1) \operatorname{Re} a \frac{\psi'(z) - \psi'(0)}{z} + \operatorname{Re} \frac{1}{\pi i} \int_{\Gamma} \frac{f(t) dt}{t - z} - \frac{1}{2\pi i} \int_{\Gamma} \frac{f(t) dt}{t}.$$

Здесь выражение

$$u_0(x, y) = (z\bar{z} - 1) \operatorname{Re} a \frac{\psi'(z) - \psi'(0)}{z}$$

при произвольной голоморфной функции  $\psi(z)$  является решением однородной задачи Дирихле.

Нетрудно показать, что для слабой связанности системы (1) в случае, когда  $\lambda = i$  — двукратный корень и  $n = 2$ , необходимым и достаточным является условие

$$\det |A + C| \neq 0. \quad (14)$$

В случае же, когда вместо  $i$  двукратным является корень  $\lambda$ , условие (14) принимает вид

$$\det |A + B\lambda + B\bar{\lambda} + C\lambda\bar{\lambda}| \neq 0.$$

Мы показали, что в любой конечной односвязной области слабая связанность системы (1) является условием, необходимым и достаточным для фредгольмовости задачи Дирихле.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
30 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. В. Бицадзе, УМН, 3, 6 (28), 211 (1948). <sup>2</sup> М. И. Вишик, Матем. сборн., 29, 3, 615 (1951). <sup>3</sup> А. В. Бицадзе, Уравнения смешанного типа, 1959, стр. 64.



В. Ф. КОРОП

# ОБРАТНАЯ ЗАДАЧА РАССЕЯНИЯ ДЛЯ УРАВНЕНИЙ С ОСОБЕННОСТЬЮ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 4 II 1960)

1. В настоящей работе решается обратная задача теории рассеяния для краевой задачи, определяемой уравнением

$$y'' + \left[ V(x) + \frac{n(n+1)}{x^2} \right] y + \lambda^2 y = 0 \quad (0 < x < \infty), \quad (1)$$

где  $n = -1, 0, 1, 2, \dots$ , и краевым условием

$$\begin{aligned} y(0) &= 0 && \text{при } n \neq -1, \\ W[y_1(x), y(x)]_{x=0} &= (y_1 y' - y'_1 y)_{x=0} = 0 && \text{при } n = -1^*. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь  $y_1(x)$  — некоторое решение уравнения (1) при  $n = -1$  и  $\lambda = 0$ . Потенциал  $V(x)$  мы считаем вещественным и удовлетворяющим при некотором  $\alpha > 0$  условию

$$\int_0^\infty x^{1+\theta} |V(x)| dx < \infty, \quad -\alpha < \theta < \alpha. \quad (3)$$

Исследование проводится методом, аналогичным методу, применяемому в работах З. С. Агроновича и В. А. Марченко<sup>(1,2)</sup>.

Будем называть задачу (1), (2) регулярной при  $n = -1, 0$  и задачей с особенностью при  $n \geq 1$ .

2. Регулярная задача имеет непрерывный спектр на положительной полуоси  $\lambda^2 > 0$  и конечное число отрицательных собственных чисел (простых)  $\lambda_k^2 < 0$  ( $k = 1, 2, \dots, p$ ). Существуют решения  $u(x, \lambda)$  задачи, порождающие равенство Парсеваля, равносильное разложению  $\delta$ -функции,

$$\delta(x-t) = \sum_{k=1}^p u(x, \lambda_k) \overline{u(t, \lambda_k)} + \frac{1}{2\pi} \int_0^\infty u(x, \lambda) \overline{u(t, \lambda)} d\lambda,$$

и удовлетворяющие при  $x \rightarrow \infty$  асимптотическим равенствам

$$\begin{aligned} u(x, \lambda) &\sim e^{i\lambda x} + (-1)^{n+1} s(-\lambda) e^{-i\lambda x} \quad (\lambda^2 > 0), \\ u(x, \lambda_k) &\sim M_k e^{-|\lambda_k| x}, \end{aligned} \quad (4)$$

где  $M_k$  — положительные числа;  $s(\lambda)$  — функция рассеяния, обладающая свойствами

$$|s(\lambda)| = 1, \quad s(-\lambda) s(\lambda) = 1 \quad (-\infty < \lambda < \infty).$$

\* В случае  $y_1(0) = 0$  условие  $W[y_1(x), y(x)]_{x=0} = 0$  превращается в условие  $y(0) = 0$ ; в случае, когда потенциал  $V(x)$  суммируем в окрестности нуля и  $y_1(0) \neq 0$ , — в условие  $y'(0) + h y(0) = 0$ .

Все сказанное остается в силе и для задачи с особенностью ( $n \geq 1$ ) с той лишь разницей, что одно из собственных чисел, скажем  $\lambda_p$ , может быть равным нулю; соответствующая собственная функция  $u(x, \lambda_p)$  в этом случае при  $x \rightarrow \infty$  удовлетворяет вместо (4) асимптотическому равенству

$$u(x, \lambda_p) \sim M_p x^{-n} \quad (\lambda_p = 0).$$

Совокупность величин  $s(\lambda)$ ,  $\lambda_k$ ,  $M_k$  будем называть данными рассеяния.

3. Теорема. Для того чтобы функция  $s(\lambda)$ ,  $|s(\lambda)| = 1$ ,  $s(-\lambda)s(\lambda) = 1$ , и числа  $\lambda_k^2 < 0$ ,  $M_k > 0$  ( $k = 1, 2, \dots, p$ ) являлись данными рассеяния некоторой регулярной задачи ( $n = -1$  или  $0$ ) с потенциалом  $V(x)$ , удовлетворяющим неравенству (3), необходимо и достаточно выполнение следующих условий:

1) Существует функция

$$f_s(x) = \frac{(-1)^n}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} [1 - s(\lambda)] e^{i\lambda x} d\lambda, \quad (5)$$

и  $f_s(x) \in L(-\infty, \infty)$ ; при  $x > 0$  существует  $f'_s(x)$ , и  $x^{1+\theta} f'_s(x) \in L(0, \infty)$ , если  $-\alpha < \theta < \alpha$ .

2) Количество собственных чисел

$$p = \frac{1}{2\pi} [\eta(0) - \eta(\infty)] + \frac{(-1)^n}{4} [s(0) - 1],$$

где  $\eta(\lambda) = \arg s(\lambda)$ .

Теорема 2. Для того чтобы функция  $s(\lambda)$ ,  $|s(\lambda)| = 1$ ,  $s(-\lambda)s(\lambda) = 1$ , и числа  $\lambda_1^2 < \lambda_2^2 < \dots < \lambda_p^2 \leq 0$ ,  $M_k > 0$  ( $k = 1, 2, \dots, p$ ) являлись данными рассеяния некоторой задачи с особенностью ( $n \geq 1$ ) и потенциалом  $V(x)$ , удовлетворяющим неравенству (3), необходимо и достаточно выполнение условий:

1) Это условие формулируется точно так же, как условие 1) теоремы 1.

2) Количество собственных чисел

$$p = \frac{1}{2\pi} [\eta(0) - \eta(\infty)], \quad (6)$$

где  $\eta(\lambda) = \arg s(\lambda)$ .

3)  $s(0) = 1$ .

Из теорем 1 и 2 вытекает следующее следствие: функция рассеяния  $s(\lambda)$  любой задачи с особенностью является в то же самое время функцией рассеяния некоторой регулярной задачи с нулевым граничным условием ( $n = 0$ ), т. е. простейшей задачи.

Обратное утверждение, вообще говоря, неверно, так как в случае регулярной задачи равенство  $s(0) = 1$ , выполнение которого требуется условием 3) теоремы 2, может не выполняться. Возможен еще случай, когда  $s(0) = -1$ .

Заметим, что основные трудности при доказательстве этих теорем относятся к тому случаю, когда решение  $y_1(x)$  уравнения (1) при  $\lambda = 0$ , удовлетворяющее граничному условию (2), имеет асимптотику\*

$$y_1(x) \sim Cx^{-n} \quad (x \rightarrow \infty).$$

Эти трудности имели место и в работе (1), содержащей, в частности, результаты настоящей заметки при  $n = 0$ .

\* Для регулярной задачи это означает, что  $s(0) = -1$ ; для задачи с особенностью, то имеется нулевое собственное число.

4. Дадим теперь алгоритм восстановления потенциала по данным рассеяния. По формуле (5) находим  $f_s(x)$ , строим функцию

$$f(x) = f_s(x) + \sum M_k^2 e^{-|\lambda_k| x},$$

где сумма распространена на все ненулевые собственные числа, и решаем уравнение

$$f(x+t) + K(x,t) + \int_x^\infty K(x,\xi) f(t+\xi) d\xi = 0 \quad (0 < x < t). \quad (7)$$

Если исходные данные удовлетворяют условиям теоремы 1 или 2 (что мы и предполагаем), то уравнение (7) имеет единственное решение  $K(x,t)$ .

В случае регулярной задачи ( $n = -1, 0$ ) искомым потенциалом является функция

$$V_0(x) = -2 \frac{d}{dx} K(x,x), \quad x > 0.$$

Если восстанавливается задача с особенностью ( $n \geq 1$ ), то потенциал  $V_0(x)$  и соответствующее уравнение

$$y'' - V_0(x)y + \lambda^2 y = 0, \quad \int_0^\infty x^{1+\theta} |V_0(x)| dx < \infty \quad (0 < \alpha) \quad (8)$$

рассматриваем как промежуточные. Функция

$$l(x, \lambda) = e^{-i\lambda x} + \int_x^\infty K(x,t) e^{-i\lambda t} dt \quad (\text{Im } \lambda \leq 0)$$

является одним из решений уравнения (8).

Находим решение  $z_0(x)$  уравнения (8) при  $\lambda = 0$  такое, что:

$$z_0(0) = 0, \quad \text{если } n \text{ четное или } n \text{ нечетное и } \lambda_p = 0, \quad (9)$$

$$z_0(x) = l(x, 0), \quad \text{если } n \text{ нечетное и нет нулевого собственного числа.}$$

и строим функцию

$$y_k(x) = -z_0(x) \left[ \int_0^x z_0^2(t) dt \right]^{-1}.$$

Функция  $y_k(x)$  удовлетворяет второму промежуточному уравнению

$$y'' - \left[ V_k(x) + \frac{k(k+1)}{x^2} \right] y + \lambda^2 y = 0, \quad \int_0^\infty x^{1+\theta} |V_k(x)| dx < \infty \quad (0 < \alpha), \quad (10)$$

$$\text{где } V_k(x) + \frac{k(k+1)}{x^2} = V_0(x) + 2 \frac{d}{dx} [z_0(x) y_k(x)].$$

Здесь  $k = 2$  при  $n$  четном и  $k = 1$  при  $n$  нечетном.

Пусть  $z_k(x)$  — решение уравнения (10) при  $\lambda = 0$ , исчезающее в нуле. По этому решению мы, аналогично предыдущему, находим следующее промежуточное уравнение. Продолжая этот процесс, мы в конце концов получим последнее промежуточное уравнение

$$y'' - \left[ V_{n-2}(x) + \frac{(n-2)(n-1)}{x^2} \right] y + \lambda^2 y = 0, \quad \int_0^\infty x^{1+\theta} |V_{n-2}(x)| dx < \infty \quad (0 < \alpha)$$



и его решение при  $\lambda = 0$   $z_{p-2}(x)$ , исчезающее в нуле. Полагая

$$y_n(x) = \begin{cases} -z_{n-2}(x) \left[ \int_0^x z_{n-2}^2(t) dt \right]^{-1} & \text{при отсутствии нулевого} \\ & \text{собственного числа,} \\ -z_{n-2}(x) \left[ M_p^{-2} + \int_0^x z_{n-2}^2(t) dt \right]^{-1} & \text{при } \lambda_p = 0, \end{cases}$$

восстанавливаем, наконец, искомое уравнение (1), где

$$V(x) + \frac{n(n+1)}{x^2} = V_{n-2}(x) + \frac{(n-2)(k-1)}{x^2} + 2 \frac{d}{dx} [z_{n-2}(x) y_n(x)].$$

При этом потенциал  $V(x)$  удовлетворяет условию (3).

Заметим, что после того как было решено уравнение (7), все дальнейшие вычисления сводились к простым алгебраическим операциям и квадратурам, так как при решении каждого из уравнений (8), (10) и т. д. было уже известно одно решение этого уравнения.

### 5. Примеры.

1)  $s(\lambda) = 1$ . Легко видеть, что выполнены все условия теорем 1 и 2, если собственных чисел нет. Здесь  $f_s(x) = f(x) \equiv 0$ ,  $K(x, t) \equiv 0$ ,  $V_0(x) \equiv 0$ . Таким образом, в регулярном случае восстановленное уравнение имеет вид  $y'' + \lambda^2 y = 0$ . При  $n = 0$  функции  $u(x, \lambda)$ , о которых говорилось в п. 2, суть  $\sin \lambda x$ . При  $n = -1$  граничное условие имеет вид  $y'(0) = 0$ , а  $u(x, \lambda) = \cos \lambda x$ . Если  $n = 1$ , то (см. (9))  $z_0(x) = 1$ , что приводит к уравнению  $y'' - \frac{2}{x^2} y + \lambda^2 y = 0$ . При  $n = 2$  получаем  $z_0(x) = x$  и уравнение  $y'' - \frac{6}{x^2} y + \lambda^2 y = 0$ .

2)  $s(\lambda) = \frac{\lambda + i}{\lambda - i}$ . Условие 3) теоремы 2 не выполнено, и соответствующей задачи с особенностью, следовательно, не существует. Условия теоремы 1 выполнены, причем при  $n = 0$   $p = 0$  (см. (6)), а при  $n \equiv -1$   $p = 1$ . Восстановленное уравнение при  $n = 0$  будет  $y'' + \frac{8}{\sinh^2 x} y + \lambda^2 y = 0$ . При  $n = -1$ ,  $\lambda_1^2 = -1$ ,  $M_1^2 = 2$  получим уравнение  $y'' + \lambda^2 y = 0$ . Граничное условие при этом будет  $y'(0) + y(0) = 0$ , нормированная собственная функция  $u(x, \lambda_1) = \sqrt{2} e^{-x}$ .

3)  $s(\lambda) = \frac{\lambda - i}{\lambda + i}$ . Здесь  $s(\lambda)$  может быть функцией рассеяния только при  $n = -1$ , потому что при  $n \geq 1$  не выполнено условие 3) теоремы 2, а при  $n = 0$  условие 2) теоремы 1, так как формула (6) дает для количества собственных чисел  $p$  значение  $(-1)$ . Для  $n = -1$   $p = 0$ . Соответствующее уравнение есть  $y'' + \lambda^2 y = 0$ , а граничное условие  $y'(0) - y(0) = 0$ .

Автор выражает благодарность проф. В. А. Марченко за постановку задачи и руководство работой.

Харьковский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
2 II 1960

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> З. С. Агранович, В. А. Марченко, ДАН, 113, № 5, 951 (1957).
- <sup>2</sup> З. С. Агранович, В. А. Марченко, ДАН, 118, № 6, 1055 (1958).

Н. А. ЛЕБЕДЕВ

# ПРИНЦИП ПЛОЩАДЕЙ В ЗАДАЧЕ О НЕНАЛЕГАЮЩИХ ОБЛАСТЯХ

(Представлено академиком В. И. Смирновым 28 I 1960)

Пусть  $a_k, k = 0, 1, \dots, n; n = 0, 1, \dots$ , — заданные различные точки расширенной плоскости  $z$ . Пусть  $D_k (a_k \in D_k), k = 0, 1, \dots, n$ , — произвольные односвязные области расширенной плоскости  $z$ , не имеющие попарно общих точек. Обозначим через  $\omega \equiv f_k(z), f_k(0) = a_k, k = 0, 1, \dots, n$ , функцию, конформно и однолистно отображающую круг  $|z| < 1$  на область  $D_k$ . Таким образом будет получена система  $\{f_k(z)\}_0^n$  из  $n+1$  функций. Множество всех таких систем функций назовем классом  $\mathfrak{M}(a_0, a_1, \dots, a_n)$ .

Пусть:  $R$  — класс функций  $\omega = f(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k z^k$ , регулярных в круге  $|z| < 1$  и таких, что для любых точек  $z_1$  и  $z_2$  из  $|z| < 1$  произведение  $f(z_1)f(z_2) \neq 1$ ;

$\Gamma$  — класс функций  $\omega = f(z) = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha_k z^k$ , регулярных в круге  $|z| < 1$  и таких, что для любых точек  $z_1$  и  $z_2$  из  $|z| < 1$  произведение  $f(z_1)\overline{f(z_2)} \neq -1$ ;  $R^*$  и  $\Gamma^*$  — подклассы однолистных функций соответственно из классов  $R$  и  $\Gamma$ .

Пусть  $\{f_k(z)\}_0^n \in \mathfrak{M}(a_0, a_1, \dots, a_n)$ . Обозначим через  $D_k(r), k = 0, 1, \dots, n$ , образ круга  $|z| < r, 0 < r < 1$ , при отображении функций  $\omega = f_k(z)$  и через  $D(r)$  — дополнение до расширенной плоскости  $\omega$  для  $\bigcup_{k=0}^n \overline{D_k(r)}$ .

1°. Пусть  $\{f_k(z)\}_0^n \in \mathfrak{M}(\infty, a_1, \dots, a_n)$ . Пусть функция  $\xi = Q(\omega)$  регулярна (и однозначна) в области  $D(r_0)$  при некотором  $r_0, 0 < r_0 < 1$ , и, следовательно, функции  $Q(f_l(z))$  регулярны в кольце  $r_0 < |z| < 1$  и представимы в нем в виде

$$Q(f_l(z)) = \sum_{q=1}^{\infty} \frac{\beta_q^{(l)}}{z^q} + \sum_{q=0}^{\infty} b_q^{(l)} z^q.$$

Лемма. Имеет место неравенство

$$\sum_{l=0}^n \sum_{q=1}^{\infty} q |b_q^{(l)}|^2 \leq \sum_{l=0}^n \sum_{q=1}^{\infty} q |\beta_q^{(l)}|^2 = A. \quad (1)$$

Для доказательства этого неравенства нужно вычислить площадь  $S(r)$  образа области  $D(r), r_0 < r < 1$ , при отображении функцией  $\xi = Q(\omega)$  (см. (1, 2)) и устремить  $r$  к единице. Знак равенства в (1) имеет место в том и только в том случае, если  $\lim_{r \rightarrow 1} S(r) = 0$ .

Если в формулировке леммы потребовать только, чтобы функция  $Q(\omega)$  имела регулярную и (однозначную) производную в  $D(r_0)$ , то в правой части неравенства (1) появится некоторое дополнительное слагаемое в связи с тем, что в разложении функции  $Q(f_l(z))$  в кольце  $r_0 < |z| < 1$  появится слагаемое  $\beta^{(l)} \ln z$ .

Следствие. Пусть  $C_q^{(l)}$  — произвольные числа такие, что сходятся ряды  $\sum_{q=1}^{\infty} q |C_q^{(l)}|$ ,  $l = 0, 1, \dots, n$ . При выполнении условий леммы имеют место неравенства:

$$\sum_{l=0}^n \lambda_l \left| \sum_{q=1}^{\infty} q b_q^{(l)} C_q^{(l)} \right| \leq A - \sum_{l=0}^n \sum_{q=1}^{\infty} q |b_q^{(l)} - \lambda_l e^{i\theta_l} C_q^{(l)}|^2, \quad (2)$$

где

$$\lambda_l = \left| \sum_{q=1}^{\infty} q b_q^{(l)} C_q^{(l)} \right| \cdot \left( \sum_{q=1}^{\infty} q |C_q^{(l)}|^2 \right)^{-1}, \quad \theta_l \equiv \arg \sum_{q=1}^{\infty} q b_q^{(l)} C_q^{(l)}; \quad (3)$$

$$\left( \sum_{l=0}^n \left| \sum_{q=1}^{\infty} q b_q^{(l)} C_q^{(l)} \right| \right)^2 \leq \left( A - \sum_{l=0}^n \sum_{q=1}^{\infty} q |b_q^{(l)} - \lambda_l e^{i\theta_l} C_q^{(l)}|^2 \right) \sum_{l=0}^n \sum_{q=1}^{\infty} q |C_q^{(l)}|^2,$$

где

$$\lambda = \left( \sum_{l=0}^n \left| \sum_{q=1}^{\infty} q b_q^{(l)} C_q^{(l)} \right| \right) \cdot \left( \sum_{l=0}^n \sum_{q=1}^{\infty} q |C_q^{(l)}|^2 \right)^{-1}, \quad \theta_l = \arg \sum_{q=1}^{\infty} q b_q^{(l)} C_q^{(l)}.$$

Знак равенства в неравенствах (2) и (3) имеет место в том и только в том случае, если  $\lim S(r) = 0$ .

2°. Пусть  $z_{\nu, k}, \overset{r \rightarrow 1}{z'}_{\nu, k}$  ( $\nu = 0, 1, \dots, m; k = 0, 1, \dots, n$ ) — произвольные точки из круга  $|z| < 1$ ;  $\gamma_{\nu, k}, \gamma'_{\nu, k}$  ( $\nu = 0, 1, \dots, m; k = 0, 1, \dots, n$ ),  $x_{\nu, k}, x'_{\nu, k}$  ( $\nu = 0, 1, \dots, m, k = 0, 1, \dots, n$ ) — произвольные числа.

Пусть  $\{f_k(z)\}_0^n \in \mathfrak{M}(\infty, a_1, \dots, a_n)$ . Рассмотрим функции  $\phi_k(w, \xi)$ ,  $k = 0, 1, \dots, n$ , такие, что функция  $\phi_k(w, \xi)$  при всяком фиксированном  $\xi \in D_k(r)$ ,  $0 < r < 1$ , регулярна по  $w$  вне  $D_k(r)$  и при всяком фиксированном  $w \notin D_k(r)$  регулярна в  $D_k(r)$  по  $\xi$ . Ясно, что при  $k \neq l$

$$\phi_k(f_l(z), f_l(\zeta)) = \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} b_{p, q}^{k, l} \zeta^p z^q = \sum_{q=0}^{\infty} b_q^{k, l}(\zeta) z^q \equiv b_0^{k, l}(\zeta) + \varphi_{k, l}(\zeta, z)$$

в  $|z| < 1, |\zeta| < 1$ ;

$$\begin{aligned} \phi_l(f_l(z), f_l(\zeta)) &= \sum_{q=0}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} b_{p, q}^{l, l} \zeta^p z^q + \sum_{q=1}^{\infty} \sum_{p=0}^{\infty} \beta_{p, q}^{l, l} \zeta^p z^{-q} = \\ &= \sum_{q=0}^{\infty} b_q^{l, l}(\zeta) z^q + \sum_{q=1}^{\infty} \beta_q^{l, l}(\zeta) z^{-q} = b_0^{l, l}(\zeta) + \varphi_{l, l}(\zeta, z) + \sum_{q=1}^{\infty} \beta_q^{l, l}(\zeta) z^{-q} \end{aligned}$$

в области  $|\zeta| < |z| < 1$ .

Введем функцию

$$Q(w) \equiv \sum_{k=0}^n \sum_{\nu=0}^m \gamma_{\nu, k} \phi_k(w, f_k(z_{\nu, k})).$$

Эта функция удовлетворяет условиям леммы. Следовательно, имеют место неравенства:

$$\sum_{l=0}^n \sum_{q=1}^{\infty} q \left| \sum_{k=0}^n \sum_{\nu=0}^m \gamma_{\nu, k} b_q^{k, l}(z_{\nu, k}) \right|^2 \leq \sum_{l=0}^n \sum_{q=1}^{\infty} q |\gamma_{\nu, l} b_q^{l, l}(z_{\nu, l})|^2 = A'; \quad (1')$$

$$\sum_{l=0}^n \frac{1}{A_l} \left| \sum_{k=0}^n \sum_{\nu, \nu'=0}^m \gamma_{\nu, k} \gamma'_{\nu', l} \frac{\partial^s}{\partial z_{\nu, k}^s} \varphi_{k, l}(z_{\nu, k}, z'_{\nu', l}) \right| \leq A', \quad s = 0, 1, \dots; \quad (2')$$



$$\sum_{l=0}^n \left| \sum_{k=0}^n \sum_{v, v'=0}^m \gamma_{v, k} \gamma'_{v', l} \frac{\partial^s}{\partial z_{v, k}^s} \varphi_{k, l}(z_{v, k}, z'_{v', l}) \right|^2 \leq \left[ A' \sum_{l=0}^n A_l \right]^{1/2}, \quad s = 0, 1, \dots, \quad (3')$$

где

$$A_l \equiv \sum_{v, v'=0}^m \gamma_{v, l} \bar{\gamma}_{v', l} \left[ \frac{\partial^{2s}}{\partial z^s \partial \bar{z}^s} \ln \frac{1}{1 - z \bar{z}} \right] \Big|_{z=z'_{v, l}; \bar{z}=\bar{z}'_{v', l}}.$$

Для получения неравенств (2') и (3') нужно применить следствие из леммы к неравенству (1'), положив

$$C_q^{(l)} = \frac{1}{q} \sum_{v=0}^m \gamma_{v, l} \frac{q!}{(q-s)!} (z'_{v, l})^{q-s}$$

при  $q \geq s$  и  $C_q^{(l)} = 0$  при  $q < s$ .

Полагая в неравенствах (1'), (2') и (3')  $\gamma_{v, k} = \frac{1}{m+1} \sum_{p=0}^{\bar{m}} x_{p, k} \bar{z}_{v, k}^p$ ,  $\gamma'_{v, l} = \frac{1}{m+1} \sum_{q=0}^{\bar{m}} x'_{q, l} (\bar{z}'_{v, l})^q$ ,  $z_{v, l} = z'_{v, l} = r e^{i\theta_v}$ ,  $\theta_v = \frac{2\pi}{m+1} v$ ,  $0 < r < 1$ , устремляя  $m$  к  $\infty$ , а затем  $r$  к единице, в пределе получим неравенства

$$\sum_{l=0}^n \sum_{q=1}^{\infty} q \left| \sum_{k=0}^n \sum_{p=0}^{\bar{m}} b_{p, q}^{k, l} x_{p, k} \right|^2 \leq \sum_{l=0}^n \sum_{q=1}^{\infty} q \left| \sum_{p=0}^{\bar{m}} \beta_{p, q}^{l, l} x_{p, l} \right|^2 = A''; \quad (1'')$$

$$\sum_{l=0}^n \frac{1}{A_l''} \left| \sum_{k=0}^n \sum_{p, q=0}^{\bar{m}} b_{p, q}^{k, l} \frac{(q+s)!}{q!} x_{p, k} x'_{q, l} \right|^2 \leq A'', \quad s = 0, 1, \dots; \quad (2'')$$

$$\sum_{l=0}^n \left| \sum_{k=0}^n \sum_{p, q=0}^{\bar{m}} t_{p, q+s}^{k, l} \frac{(q+s)!}{q!} x_{p, k} x'_{q, l} \right| \leq \left[ A'' \sum_{l=0}^n A_0'' \right]^{1/2}, \quad s = 0, 1, \dots, \quad (3'')$$

где

$$A_l'' = \sum_{q=0}^{\bar{m}} \frac{(q+s)!}{q!} \frac{1}{q} |x'_{q, l}|^2.$$

В неравенствах (2'') и (3'') при  $s=0$  суммирование по  $q$  должно быть в пределах от 1 до  $\bar{m}$  (а не от нуля до  $\bar{m}$ ).

Полагая в неравенствах (1''), (2'') и (3'')

$$x_{p, k} = \sum_{v=0}^m \gamma_{v, k} z_{v, k}^p, \quad x'_{q, l} = \sum_{v=0}^m \gamma'_{v, l} (z'_{v, l})^q$$

и устремляя  $\bar{m}$  к  $\infty$ , в пределе получим неравенства (1'), (2') и (3').

3°. В качестве функций  $\phi_k(w, \xi)$ , фигурирующих в пункте 2°, можно взять, например,

$$\phi_k(w, \xi) = \begin{cases} \ln \left( 1 - \frac{\xi - a_k}{w - a_k} \right), & k = 1, 2, \dots, n, \\ \ln \left( 1 - \frac{w}{\xi} \right), & k = 0. \end{cases}$$

При этом

$$A' = \sum_{l=0}^n \sum_{v, v'=0}^m \gamma_{v, l} \bar{\gamma}_{v', l} \ln \frac{1}{1 - z_{v, l} \bar{z}_{v', l}} = \sum_{l=0}^n \sum_{v, v'=0}^m \gamma_{v, l} \bar{\gamma}_{v', l} \sum_{q=1}^{\infty} \frac{1}{q} (z_{v, l} \bar{z}_{v', l})^q, \\ A'' = \sum_{l=0}^n \sum_{q=1}^{\bar{m}} \frac{1}{q} |x_{q, l}|^2.$$

4°. В рассмотренном в пункте 3° случае неравенства (1'), (2'), (3'), (1''), (2''), (3'') могут быть обобщены. При этом, например, неравенству (2) (при  $s = 0$ ) будет соответствовать неравенство

$$\sum_{l=0}^n \frac{1}{A_l^{(s)}} \left| \sum_{k=0}^n \sum_{v, v'=0}^m \gamma_{v, k} \gamma'_{v', l} \varphi_{k, l}^s(z_{v, k}, z'_{v', l}) \right|^2 \leq \\ \leq \sum_{l=0}^n \sum_{v, v'=0}^m \gamma_{v, l} \bar{\gamma}_{v', l} \ln^s \frac{1}{1 - z_{v, l} \bar{z}_{v', l}}, \quad s = 1, 2, \dots,$$

где

$$A_l^{(s)} = \sum_{v, v'=0}^m \gamma'_{v, l} \bar{\gamma}_{v', l} \ln^s \frac{1}{1 - z'_{v, l} \bar{z}_{v', l}}.$$

Далее легко получить еще шесть неравенств. При этом предыдущему неравенству будет соответствовать неравенство

$$\sum_{l=0}^n \frac{1}{A_l^*} \left| \sum_{k=0}^m \sum_{v, v'=0}^m \gamma_{v, k} \gamma'_{v', l} e^{\varphi_{k, l}(z_{v, k}, z'_{v', l})} \right|^2 \leq \sum_{l=0}^n \sum_{v, v'=0}^m \frac{\gamma_{v, l} \bar{\gamma}_{v', l}}{1 - z_{v, l} \bar{z}_{v', l}}, \\ A_l^* = \sum_{v, v'=0}^m \frac{\gamma'_{v, l} \bar{\gamma}_{v', l}}{1 - z'_{v, l} \bar{z}_{v', l}}.$$

Последние неравенства дают возможность получить ряд интересных интегральных неравенств. В частности, справедлива

Теорема. Если  $\{f_0(z), f_1(z)\} \in \mathfrak{M}(\infty, 0)$ , то имеет место неравенство

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f_1(e^{i\theta})|^2 d\theta \cdot \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{1}{|f_0(e^{i\theta})|^2} d\theta \leq 1.$$

Знак равенства имеет место в том и только в том случае, если

$$f_0(z) = \frac{a}{z} + b, \quad |a| > |b|, \quad f_1(z) = \frac{(|a|^2 - |b|^2) \gamma z}{\bar{a} - \bar{b} \gamma z}, \quad |\gamma| = 1.$$

Следствие. Если  $f(z) = \sum_{k=1}^{\infty} a_k z^k \in R^*$  (или  $\Gamma^*$ ), то имеет место неравенство

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(e^{i\theta})|^2 d\theta = \sum_{k=1}^{\infty} |a_k|^2 \leq 1. \quad (4)$$

Знак равенства имеет место в том и только в том случае, если

$$f(z) = \frac{\gamma z}{R \pm \sqrt{R^2 - 1} \gamma z}, \quad R \geq 1, \quad |\gamma| = 1.$$

Неравенство (4) имеет место и в том случае, если  $f(z) \in R$  (или  $\Gamma$ ). Оно усиливает результат, полученный в работе (1):

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} |f(e^{i\theta})| d\theta \leq 1, \quad f(z) \in R \text{ (или } \Gamma).$$

Поступило  
26 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. А. Лебедев, И. М. Милин, Матем. сборн., 28(70), № 2, 359 (1951).  
<sup>2</sup> Н. А. Лебедев, Некоторые оценки и задачи на экстремум в конформном отображении, Кандидатская диссертация, ЛГУ, 1951.

Г. А. МАЛАНЬИНА

## ПОЛУПРЯМЫЕ ПРОИЗВЕДЕНИЯ ЦИКЛИЧЕСКИХ $p$ -ГРУПП

(Представлено академиком А. И. Мальцевым 28 I 1960)

Работа посвящена  $p$ -группам, разложимым в полупрямое произведение циклических подгрупп. Такого рода группы можно охарактеризовать как  $p$ -группы, обладающие таким инвариантным рядом с циклическими факторами, все члены которого дополняемы в группе. В коммутативном случае этому условию удовлетворяют прямые произведения циклических  $p$ -групп и только они. В общем случае рассматриваемые  $p$ -группы оказались двухступенно разрешимыми (см. теорему 3).

Известно, что в коммутативном случае рассматриваемых здесь  $p$ -групп два любых их прямых разложения с циклическими множителями изоморфны <sup>(1)</sup>; в общем случае оказалось, что это свойство сохраняется при  $p \neq 2$  для любых двух полупрямых разложений такого рода (см. теорему 9).

Известно, что каждая подгруппа коммутативной группы рассматриваемого класса  $p$ -групп принадлежит этому классу <sup>(1)</sup>. В случае некоммутативных  $p$ -групп, разложимых в полупрямое произведение циклических подгрупп, это свойство утрачивается (см. пример 2); однако для абелевых подгрупп таких групп (при  $p \neq 2$ ) оно все-таки сохраняется (см. теорему 10).

Для описания класса  $p$ -групп, разложимых в полупрямое произведение циклических подгрупп, оказалось необходимым определить внешнее полупрямое произведение циклических  $p$ -групп, т. е. полупрямое произведение произвольных циклических  $p$ -групп при наперед заданных допустимых соотношениях между их элементами (см. теорему 7). Оказалось, что класс  $p$ -групп, представимых в виде полупрямого произведения циклических подгрупп, совпадает с классом всевозможных внешних полупрямых произведений циклических  $p$ -групп (см. теорему 8).

1. Определение 1. Группу  $\mathfrak{G}$  будем называть полупрямым произведением своих подгрупп  $\mathfrak{A}_1, \dots, \mathfrak{A}_\alpha, \dots$  ( $\alpha \in \mathfrak{M}$ ,  $\mathfrak{M}$  — некоторое множество порядковых чисел  $\nu$ , удовлетворяющих одному из двух условий:  $1 \leq \nu < \gamma$  или  $1 \leq \nu \leq \gamma$ ) и будем записывать

$$\mathfrak{G} = [\mathfrak{A}_1 \dots \mathfrak{A}_\alpha \dots] \quad (\alpha \in \mathfrak{M}), \quad (1)$$

если выполняются следующие требования: 1) группа  $\mathfrak{G}$  порождается подгруппами  $\mathfrak{A}_1, \dots, \mathfrak{A}_\alpha, \dots$ ; 2) если  $\alpha$  — произвольное отличное от единицы порядковое число из  $\mathfrak{M}$ , то подгруппа  $\mathfrak{G}_\alpha$ , порожденная подгруппами  $\mathfrak{A}_\beta$ ,  $\beta < \alpha$  ( $\beta \in \mathfrak{M}$ ), инвариантна в группе  $\mathfrak{G}$  и перескается по единице с подгруппой  $\mathfrak{G}^{(\alpha)}$ , порожденной подгруппами  $\mathfrak{A}_\nu$ ,  $\nu \geq \alpha$  ( $\nu \in \mathfrak{M}$ ).

Группу  $\mathfrak{G}$  будем называть разложимой в полупрямое произведение своих подгрупп  $\mathfrak{A}_\alpha$  ( $\alpha \in \mathfrak{M}$ ), а эти подгруппы  $\mathfrak{A}_\alpha$  — множителями данного разложения.

В работе <sup>(2)</sup> отмечены некоторые свойства групп, разложимых в полупрямое произведение своих подгрупп, вытекающие из приведенного определения, и, в частности, следующие: а) все множители разложения (1) попарно перестановочны между собой; б) пересечение любой подгруппы



$\mathfrak{A}_\alpha$  ( $\alpha \in \mathfrak{M}$ ) с подгруппой, порожденной всеми  $\mathfrak{A}_\beta$ ,  $\beta < \alpha$  ( $\beta \in \mathfrak{M}$ ), равно единице; в) для любых двух множителей  $\mathfrak{A}_\alpha$  и  $\mathfrak{A}_\beta$ ,  $\alpha < \beta$ , разложения (1)  $\{\mathfrak{A}_\alpha, \mathfrak{A}_\beta\} = [\mathfrak{A}_\alpha \mathfrak{A}_\beta]$ .

**Теорема 1.** Если  $\mathfrak{G} = [\{A\} \{B\}]$  — некоторое разложение  $p$ -группы  $\mathfrak{G}$  в полупрямое произведение циклических подгрупп с соотношениями

$$A^{p^m} = B^{p^n} = E, \quad B A B^{-1} = A^s, \quad A^s \neq A,$$

то ее коммутант совпадает с подгруппой  $\{A^{s^{-1}}\}$ ; эта подгруппа отлична от  $\{A\}$ , и поэтому  $s = Np^k + 1$ , где  $(N, p) = 1$ ,  $1 \leq k < m$ .

**Лемма 1.** Если

$$\mathfrak{G} = [\{A_1\} \dots \{A_\alpha\} \dots] \quad (\alpha \in \mathfrak{M}) \quad (2)$$

разложение  $p$ -группы  $\mathfrak{G}$  в полупрямое произведение циклических подгрупп с соотношениями

$$A_\alpha^{p^{m_\alpha}} = E, \quad A_\beta A_\alpha A_\beta^{-1} = A_\alpha^{s_{\alpha\beta}}, \quad \alpha < \beta \quad (\beta \in \mathfrak{M}), \quad (3)$$

где  $s_{\alpha\beta} = N_{\alpha\beta} p^{k_{\alpha\beta}} + 1$  ( $(N_{\alpha\beta}, p) = 1$ ,  $k_{\alpha\beta} \geq 1$  или  $N_{\alpha\beta} = 0$ ), то выполняются сравнения

$$s_{\alpha\beta}^{p^{m_\beta}} \equiv 1 \pmod{p^{m_\alpha}}, \quad s_{\alpha\beta}^{s_{\beta\gamma}^{-1}} \equiv 1 \pmod{p^{m_\alpha}}, \quad \beta < \gamma \quad (\gamma \in \mathfrak{M}).$$

Если подгруппа  $[\{A_\alpha\} \{A_\beta\}]$  разложения (2) абелева, то будем полагать число  $k_{\alpha\beta}$  из соотношений (3) равным  $m_\alpha$ .

**Теорема 2.** Нижний слой  $\mathfrak{G}_1$   $p$ -группы  $\mathfrak{G}$  (т. е. совокупность ее элементов порядка не выше  $p$ ) с разложением (2) и соотношениями (3) при  $p \neq 2$  совпадает с подгруппой  $\{A_1^{p^{m_1-1}}\} \times \dots \times \{A_\alpha^{p^{m_\alpha-1}}\} \times \dots$ .

**Примечание.** Для 2-групп такого рода теорема 2 не имеет места.

**Пример 1.** В группе  $\mathfrak{G} = [\{A\} \{B\}]$  с соотношениями  $A^8 = B^2 = E$ ,  $B A B^{-1} = A^3$  (существование такой группы вытекает из приведенной ниже теоремы 7) нижний слой составляют 6 следующих ее элементов:  $E, A^4, B, A^2 B, A^4 B, A^6 B$ . Если бы теорема 2 была справедливой в случае рассматриваемой группы, то ее нижний слой должен был бы содержать лишь элементы  $E, A^4, B, A^4 B$ .

**2. Теорема 3.** Коммутант  $\mathfrak{G}'$   $p$ -группы  $\mathfrak{G}$  с разложением (2) и соотношениями (3) совпадает с подгруппой  $\{A_1^{\bar{k}_1}\} \times \dots \times \{A_\alpha^{\bar{k}_\alpha}\} \times \dots$ , где  $\bar{k}_\alpha = \min(k_{\alpha\alpha+1}, \dots, k_{\alpha\beta}, \dots)$ ,  $\alpha < \beta$ , причем каждая подгруппа  $\{A_\alpha^{\bar{k}_\alpha}\}$  инвариантна в группе  $\mathfrak{G}$ .

**Теорема 4.** Если

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{G}_0 \supseteq \mathfrak{G}_1 \supseteq \mathfrak{G}_2 \supseteq \dots \supseteq \mathfrak{G}_n \supseteq \dots$$

нижний центральный ряд  $p$ -группы  $\mathfrak{G}$  с разложением (2) и соотношениями (3), то  $\mathfrak{G}_n = \{A_1^{\bar{k}_{1n}}\} \times \dots \times \{A_\alpha^{\bar{k}_{\alpha n}}\} \times \dots$ ,  $n = 0, 1, 2, \dots$ , где  $\bar{k}_\alpha = \min(k_{\alpha\alpha+1}, \dots, k_{\alpha\beta}, \dots)$ ,  $\beta > \alpha$  ( $\beta \in \mathfrak{M}$ ).

**Теорема 5.**  $p$ -Группа  $\mathfrak{G}$  с разложением (2) и соотношениями (3) тогда и только тогда нильпотентна, когда для чисел  $\bar{k}_1, \bar{k}_2, \dots, \bar{k}_\alpha, \dots$ , где  $k_\alpha = \min(k_{\alpha\alpha+1}, \dots, k_{\alpha\beta}, \dots)$ ,  $\beta > \alpha$  ( $\beta \in \mathfrak{M}$ ), найдется такое натуральное число  $M$ , что для любого  $\alpha$  имеет место неравенство  $m_\alpha \leq \bar{k}_\alpha M$ .

**Следствие 1.** Если порядки всех множителей разложения (2)  $p$ -группы  $\mathfrak{G}$  ограничены в совокупности, то группа  $\mathfrak{G}$  нильпотентна.

**3. Теорема 6.** Отображение  $\varphi$   $p$ -группы  $\mathfrak{G}$  с разложением (2) и соотношениями (3) на себя, определяемое следующими двумя условиями, является автоморфизмом этой группы:

1) для всех элементов  $A_\alpha^x \in \{A_\alpha\}$  ( $\alpha \in \mathbb{M}$ )

$$A_\alpha^x \varphi = A_\alpha^{x r_{\alpha\varphi}},$$

где  $r_{\alpha\varphi}$  — некоторое натуральное число вида  $r_{\alpha\varphi} = M_{\alpha\varphi} p^{q_{\alpha\varphi}} + 1$  при  $(M_{\alpha\varphi}, p) = 1$ ,  $q_{\alpha\varphi} \geq 1$  или  $M_{\alpha\varphi} = 0$ , удовлетворяющее соотношению

$$s_{\gamma\alpha}^{r_{\alpha\varphi}-1} \equiv 1 \pmod{p^{m_\gamma}}, \quad \gamma < \alpha \quad (\gamma \in \mathbb{M});$$

2) для всякого элемента  $g = A_{\beta_1}^{i_1} A_{\beta_2}^{i_2} \dots A_{\beta_t}^{i_t} \in \mathfrak{G}$ ,  $\beta_1 < \beta_2 < \dots < \beta_t$  ( $\beta_1, \dots, \beta_t \in \mathbb{M}$ )

$$g\varphi = (A_{\beta_1}^{i_1})\varphi (A_{\beta_2}^{i_2})\varphi \dots (A_{\beta_t}^{i_t})\varphi.$$

**Теорема 7.** Пусть  $\{A_\alpha\}$  ( $\alpha \in \mathbb{M}$ ) — произвольные циклические  $p$ -группы порядков  $p^{m_\alpha}$  и пусть числа  $s_{\alpha\beta}$ ,  $\beta > \alpha$  ( $\beta \in \mathbb{M}$ ), удовлетворяют условиям:

1)  $s_{\alpha\beta} = N_{\alpha\beta} p^{k_{\alpha\beta}} + 1$ , где  $(N_{\alpha\beta}, p) = 1$ ,  $k_{\alpha\beta} \geq 1$  или  $N_{\alpha\beta} = 0$ ;

2)  $s_{\alpha\beta}^{s_{\beta\gamma}-1} \equiv 1 \pmod{p^{m_\alpha}}$ ,  $\gamma > \beta$  ( $\gamma \in \mathbb{M}$ );

3)  $s_{\alpha\beta}^{p^{m_\beta}} \equiv 1 \pmod{p^{m_\alpha}}$ .

Тогда группа  $\mathfrak{G}$  (назовем ее внешним полупрямым произведением циклических  $p$ -групп  $\{A_\alpha\}$ ), порожденная элементами всех групп  $\{A_\alpha\}$  при соотношениях

$$A_\beta A_\alpha A_\beta^{-1} = A_\alpha^{s_{\alpha\beta}}, \quad \alpha < \beta \quad (4)$$

(соотношения между элементами каждой группы  $\{A_\alpha\}$  сохраняются и в группе  $\mathfrak{G}$ ), разлагается в полупрямое произведение

$$\mathfrak{G} = [\{A_1\} \dots \{A_\alpha\} \dots],$$

удовлетворяющее соотношениям (4).

**Примечание.** В связи с некоторым произволом в выборе чисел  $s_{\alpha\beta}$  можно для одних и тех же циклических  $p$ -групп  $\{A_\alpha\}$  ( $\alpha \in \mathbb{M}$ ) построить серию неизоморфных между собой внешних полупрямых произведений.

Из теоремы 7 и леммы 1 можно вывести следующее предложение.

**Теорема 8.** Класс  $p$ -групп, разложимых в полупрямое произведение циклических подгрупп, совпадает с классом всевозможных внешних полупрямых произведений циклических  $p$ -групп.

**4. Определение 2.** Два разложения  $p$ -группы в полупрямое произведение циклических подгрупп будем называть изоморфными, если между их множителями можно установить такое взаимно-однозначное соответствие, при котором соответствующие множители будут изоморфными группами.

**Теорема 9.** Если  $p$ -группа  $\mathfrak{G}$  разложима в полупрямое произведение циклических подгрупп, то при  $p \neq 2$  любые ее два таких разложения изоморфны между собой.

**Теорема 10.** Каждая абелева подгруппа  $p$ -группы  $\mathfrak{G}$ , разложимой в полупрямое произведение циклических подгрупп, при  $p \neq 2$  разложима в прямое произведение циклических подгрупп.

**Примечание 1.** Некоммутативную 2-группу  $\mathfrak{G}$  с разложением (2) назовем особой группой, если в этом разложении найдутся такие множители  $\{A_\alpha\}$  и  $\{A_\beta\}$ ,  $\beta > \alpha$  ( $\beta \in \mathbb{M}$ ), что элементы  $A_\alpha$  и  $A_\beta$  некоммутативной группы  $[\{A_\alpha\} \{A_\beta\}]$  связаны соотношением  $A_\beta A_\alpha A_\beta^{-1} = A_\alpha^{N \cdot 2 + 1}$ , где  $(N, 2) = 1$ . Теоремы 2, 9 и 10 справедливы и для 2-групп с разложением (2), когда они не являются особыми. Случай особых групп требует дополнительных исследований.

**Примечание 2.** Не каждая подгруппа  $p$ -группы ( $p \neq 2$ ) с разложением (2) разложима в полупрямое произведение циклических подгрупп.

Пример 2. В  $p$ -группе  $\mathfrak{G} = [\{A\} \{B\}]$  с соотношениями  $A^{p^5} = B^{p^4} = E$  ( $p \neq 2$ ) и  $BAB^{-1} = A^{p+1}$  (существование такой группы вытекает из теоремы 7) подгруппа  $\mathfrak{A} = \{A^{p^2}\} \{AB\}$  не разлагается в полупрямое произведение циклических подгрупп.

Тема настоящей работы предложена автору С. Н. Черниковым и разработана под его руководством.

Пермский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
26 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. Г. Курош. Теория групп, 2-е изд., М.—Л., 1953.    <sup>2</sup> Г. С. Шевцов, Изв. высш. учебн. завед., Матем., 1, 184 (1958).



Л. Д. МЕШАЛКИН

# НИЖНЯЯ ОЦЕНКА ДЛЯ СКОРОСТИ СБЛИЖЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ СУММ С СОВОКУПНОСТЬЮ НЕОГРАНИЧЕННО ДЕЛИМЫХ ЗАКОНОВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 10 II 1960)

Пусть:

- 1)  $\mathfrak{G}$  — совокупность неограниченно делимых законов;
- 2)  $\mathfrak{G}_L$  — совокупность  $G \in \mathfrak{G}$  таких, что логарифм их характеристической функции  $\ln g(t)$  можно представить в виде

$$\ln g(t) = i\gamma t + \int_{-L}^L (e^{itu} - 1 - itu) \frac{dK(u)}{u^2},$$

где  $\gamma^2 \geq 0$ ,  $K(u)$  — неубывающая функция ограниченной вариации;

- 3)  $C_k$  ( $k = 1, 2, \dots$ ) — абсолютные постоянные  $> 0$  и  $< \infty$ ;
- 4)  $F^n(x) = F(x) * \dots * F(x)$  — функция распределения суммы  $n$  независимых случайных величин, каждая из которых имеет функцию распределения  $F(x)$ ;

$$5) \rho(F, G) = \sup_x |F(x) - G(x)|;$$

$$6) \rho(F, \mathfrak{G}) = \inf_{G \in \mathfrak{G}} \rho(F, G); \quad \rho(F, \mathfrak{G}_L) = \inf_{G \in \mathfrak{G}_L} \rho(F, G);$$

$$7) F_p(x) = \begin{cases} 0, & x \leq 0, \\ 1 - p, & 0 < x \leq 1, \\ 1, & x > 1; \end{cases}$$

8)  $F_p^*(x) = F_p(x) * (1 - F_p(-x + 0))$  — функция распределения  $\eta = \xi_1 - \xi_2$ , где  $\xi_i$  ( $i = 1, 2$ ) независимы и каждая из них имеет функцию распределения  $F_p(x)$ ;

$$9) \Psi(n) = \sup_F \rho(F^n, \mathfrak{G});$$

$$10) \Psi_1(n) = \sup_{p \leq 1} \rho(F_p^n, \mathfrak{G}), \quad \Psi_2(n) = \sup_{p \leq 1} \rho(F_p^{*n}, \mathfrak{G}).$$

А. Н. Колмогоров доказал <sup>(1)</sup>, что

$$\Psi(n) < C_1 n^{-1/5}.$$

Ю. В. Прохорову удалось усилить этот результат <sup>(2)</sup>. Он показал, что

$$C_2 (n \ln n)^{-1} < \Psi(n \ln n) < C_3 n^{-1/5} (\ln n)^2.$$

Нижняя оценка для  $\Psi(n)$  была получена Ю. В. Прохоровым при оценке снизу  $\Psi_2(n)$ . С другой стороны, в работе <sup>(3)</sup> автора доказано, что

$$\Psi_1(n) < C_4 n^{-2/5}, \quad \Psi_2(n) < C_5 n^{-1}.$$

Оказывается, что  $\Psi_1(n)$  с точностью до логарифмического множителя убывает как  $n^{-2/3}$ . А именно справедлива:

Теорема 1. Для любой функции  $u(n) \rightarrow 0$  ( $n \rightarrow \infty$ ) найдется такое  $n_0$ , что для  $n > n_0$

$$\Psi_1(n) > n^{-2/3} (\ln n)^{-3/2} u(n).$$

Ввиду того, что  $\Psi(n) \geq \Psi_1(n)$ , из этой теоремы непосредственно следует:

Теорема 2.

$$\Psi(n) > C_0 n^{-2/3} (\ln n)^{-4}.$$

Остается наметить вкратце путь доказательства теоремы 1.

В дальнейшем:

- 1)  $\rho = n^{-2/3}$ ;
- 2)  $\alpha = \alpha(n)$  — произвольная функция, удовлетворяющая следующим двум условиям: а)  $\alpha < \ln n$ , б)  $\alpha \rightarrow \infty$  ( $n \rightarrow \infty$ );
- 3)  $L = n^{1/3} (\ln n)^{1/2} \alpha$ ;
- 4)  $\kappa_k$  семиринварианты  $G$ ;
- 5)  $G^*(x) = G(x) * (1 - G(-x + 0))$ .

Условимся говорить, что для  $G$  выполняется условие  $(A_n)$ , если:

- 1)  $\rho(F_p^n, G) < C_4 \rho$ ;
- 2)  $G \in \mathfrak{G}_L$ .

Поскольку  $\rho(F_p^n, \mathfrak{G}) \leq \Psi_1(n)$ , для доказательства теоремы 1 достаточно показать, что найдутся  $k < \infty$  и  $n_0 = n_0(\alpha)$  такие, что для  $n > n_0$

$$\rho(F_p^n, \mathfrak{G}) > \rho (\ln n)^{-3/2} \alpha^{-k}. \quad (1)$$

Последовательно доказываются леммы:

Лемма 1. Найдется  $n_1$  такое, что для  $n > n_1$

$$\rho(F_p^n, \mathfrak{G}_L) < 20 \rho(F_p^n, \mathfrak{G}). \quad (2)$$

Лемма 2. Найдется  $n_2$  такое, что если для  $n > n_2$  для  $G$  выполняется  $(A_n)$ , то для  $x > L \ln n \alpha$ :

$$\text{а) } G^*(-x) < \exp \left\{ -\frac{x}{2L} \right\};$$

$$\text{б) } \max \{G(\gamma - x), 1 - G(\gamma + x)\} < \exp \left\{ -\frac{x}{2L} \right\}, \text{ где } \gamma = \int_{-\infty}^{\infty} x dG(x).$$

При доказательстве этой леммы сначала оценивается дисперсия  $G^*$ , а затем с помощью экспоненциального усиления неравенства Чебышева полученная оценка используется для доказательства а) и б).

Лемма 3. Найдется  $n_3$  такое, что если для  $n > n_3$  для  $G$  выполняется  $(A_n)$ , то  $g(t)$  — характеристическая функция  $G$  представима в виде

$$g(t) = \exp \left\{ i \gamma t + \sum (e^{itk} - 1) q_k + \int_{-L}^L (e^{itu} - 1) dK(u) \right\}, \quad (3)$$

где  $\gamma$  целое,  $q_k \geq 0$ ,  $K(u)$  — неубывающая функция, причем

$$\delta = \int_{-L}^L dK(u) < n^{-1/2} (\ln n)^5. \quad (4)$$

Условие  $(A_n)$  накладывает довольно жесткое ограничение на приращение функции  $G^*$  в нецелых точках, а именно, в силу леммы 2, для достаточно большого  $n$

$$\sum_{k=-\infty}^{\infty} \{G^*(k+1) - G^*(k+0)\} \leq 2C_4 \rho L \ln n\alpha + 2G^*(-L \ln n\alpha) \leq n^{-1/2} (\ln n)^4. \quad (5)$$

Пусть  $G_1$  — неограниченно делимый закон, соответствующий характеристической функции

$$g_1(t) = \exp \left\{ 2 \int_{-L}^L (\cos tu - 1) dK(u) \right\},$$

где  $u^2 K(u)$  — неубывающая функция ограниченной вариации, непрерывная в целых точках. При доказательстве леммы показывается, что найдутся такие  $C_7$  и  $n_4$ , что для  $n > n_4$  приращение в нецелых точках  $G_1$  больше  $C_7 \min(\delta, 1)$ . Отсюда, в силу (5), следует (4). Очевидно, что при выполнении (4) для достаточно большого  $n$   $\gamma$  должно быть целым.

Лемма 4. Найдется  $n_5$  такое, что если для  $n > n_5$  для  $G$  выполняется  $(A_n)$ , то

$$\left| \int_{-\infty}^{\infty} x dG(x) - np \right| < n^{-1/2} (\ln n)^5. \quad (6)$$

Эта лемма доказывается при помощи интегрирования по частям

$$\frac{1}{t} \int_{-\infty}^{\infty} e^{itx} d(F_p^n(x) - G(x))$$

и последующего перехода к пределу при  $t \rightarrow 0$ .

Лемма 5. Найдется  $n_6$  такое, что если для  $n > n_6$  для  $G$  выполняется  $(A_n)$  и

$$|x_2 - np(1-p)| \leq 1/2 np^2, \quad (7)$$

то

$$|x_4 - np| > 1/5. \quad (8)$$

Доказательство этой леммы основано на том, что если (8) не имеет места, то при выполнении условий (6), (7) для неограниченно делимого закона, характеристическая функция которого имеет вид (3), (4),  $|x_3 - np| > 1/4$ . А это для больших значений  $n$  несовместимо с предположением о выполнимости  $(A_n)$ .

Из леммы 5 следует, что если для  $n > n_6$   $G$  удовлетворяет  $(A_n)$ , то возможны лишь 3 случая:

- 1)  $x_6 > 2np$ ;
- 2)  $x_6 \leq 2np$ ,  $|x_4 - np| > 1/5$ ;
- 3)  $x_6 \leq 2np$ ,  $|x_4 - np| \leq 1/5$ ,  $|x_2 - np(1-p)| > 1/2 np^2$ .

Применяя формулу Парсеваля к разности  $F_p^{*n} - G^*$  и используя лемму 2, показывается, что найдутся  $n_7$  и  $k < \infty$  такие, что для  $n > n_7$  в каждом из этих случаев

$$|\rho(F_p^n, G)| > 1/20 n^{-1/2} (\ln n)^{-3/2} \alpha^{-k}. \quad (9)$$

Ввиду леммы 1 из (9) следует (1).

В заключение пользуюсь случаем сердечно поблагодарить А. Н. Колмогорова и Ю. В. Прохорова за внимание к настоящей работе.

Поступило  
9 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Колмогоров, Теория вероятностей и ее применения, 1, в. 4<sup>1</sup> (1956).  
Ю. В. Прохоров, Там же, 5, в. 1 (1960). <sup>3</sup> Л. Д. Мешалкин, Там же, 5, в. 1 (1960).



О. В. САРМАНОВ

# СОБСТВЕННЫЕ КОРРЕЛЯЦИОННЫЕ ФУНКЦИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ТЕОРИИ СТАЦИОНАРНЫХ МАРКОВСКИХ ПРОЦЕССОВ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 13 II 1960)

1. Рассмотрим стационарный действительный процесс с непрерывным параметром  $\{x_t; -\infty < t < \infty\}$  и предположим, что у случайных величин  $x_t$  средние равны нулю, а дисперсии равны единице. Обозначим  $x_{t_1}$  через  $x$ ,  $x_{t_1+t}$  через  $y$ ; в силу стационарности  $x$  и  $y$  имеют одинаковые априорные распределения.

Определение 1.  $r_1(t)$  называется максимальной корреляционной функцией процесса  $x_{t_1}$ , если при  $t \neq 0$

$$|r_1(t)| = \sup_{f, g} |M(f(x)g(y))| \quad (1)$$

в классе функций  $f, g$ , удовлетворяющих условиям

$$Mf(x) = Mg(y) = 0; \quad Mf^2(x) = Mg^2(y) = 1, \quad (2)$$

где  $M$  обозначает математическое ожидание. (При  $t = 0$   $r_1(t)$  доопределяется условием  $r_1(0) = 1$ .)

Замечание. Если функции  $f_1$  и  $g_1$ , на которых достигается верхняя грань (1), линейны, то  $r_1(t)$  совпадает с обычной корреляционной функцией  $r(t)$ , где

$$r(t) = M(xy), \quad t \neq 0. \quad (3)$$

Свойства  $r_1(t)$  аналогичны свойствам максимального коэффициента корреляции  $(1, 2)$ .

2. Теперь мы значительно сузим класс рассматриваемых процессов, предположив, что закон совместного распределения  $x$  и  $y$  обладает плотностью  $p(t, x, y)$ , что эта плотность симметрична

$$p(t, x, y) = p(t, y, x) \quad (4)$$

в области  $\Omega = [a \leq x; y \leq b]$  и при всех  $t \neq 0$  удовлетворяет ограничению

$$\int_{(\Omega)} \frac{p^2(t, x, y)}{p(x)p(y)} dx dy < \infty, \quad (5)$$

где

$$p(x) = \int_a^b p(t, x, y) dy, \quad p(y) = \int_a^b p(t, x, y) dx. \quad (6)$$

В силу (4) и (5) верхняя грань (1) достигается на одинаковых функциях, т. е.  $g_1(y) = f_1(y)$ .

Определение 2. Последовательность собственных чисел  $r_k(t)$ ,  $k = 1, 2, \dots$ , ядра

$$\frac{p(t, x, y)}{\sqrt{p(x)p(y)}} \quad (7)$$

называется последовательностью собственных корреляционных функций процесса  $x_{t_1}$ ,  $t \neq 0$ .

Определение 3. Если собственные функции ядра (7)  $\{\varphi_k(x), \varphi_k(y)\}$  не зависят от  $t$ , то процесс называется максимально стационарным.

Определение 4. Процесс  $x_{t_1}$  называется  $C$ -непрерывным, если все  $r_k(t)$  непрерывны, в частности

$$\lim_{t \rightarrow 0} r_k(t) = 1, \quad k = 1, 2, \dots \quad (8)$$

3. Предположим, что  $p(t, x, y)$ , кроме условия симметрии (4) и ограничения (5), удовлетворяет уравнению Маркова

$$p(t_1 + t_2, x, y) = \int_a^b \frac{p(t_1, x, z) p(t_2, z, y)}{p(z)} dz; \quad (9)$$

тогда эта плотность вполне определяет стационарный марковский процесс.

Следствием введенных определений и уравнения (9) является

Теорема 1. Для того чтобы симметричная двумерная плотность  $p(t, x, y)$ , удовлетворяющая ограничению (5), могла задать непрерывный марковский процесс, необходимо и достаточно выполнение следующих условий:

а) собственные функции ядра (7) не зависят от  $t$ , т. е. процесс максимально стационарен;

б) собственные корреляционные функции имеют вид (при  $k = 1, 2, \dots$ )

$$r_k(t) = e^{-\lambda_k t}, \quad t \geq 0, \quad 0 < \lambda_1 \leq \lambda_2 \leq \dots \quad (10)$$

4. Предположим теперь, что существуют пределы

$$A(x) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} \int_a^b (y - x) \frac{p(t, x, y)}{p(x)} dy; \quad (11)$$

$$B(x) = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{1}{t} \int_a^b (y - x)^2 \frac{p(t, x, y)}{p(x)} dy$$

и плотность вероятностей перехода

$$f(t, x, y) = \frac{p(t, x, y)}{p(x)} \quad (12)$$

удовлетворяет известным уравнениям А. Н. Колмогорова (3)

$$\frac{\partial f}{\partial t} = A(x) \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{1}{2} B(x) \frac{\partial^2 f}{\partial x^2}, \quad (I)$$

$$\frac{\partial f}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial y} [A(y) f] + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial y^2} [B(y) f]. \quad (II)$$

С другой стороны, согласно теореме 1, для  $f(t, x, y)$  получается билинейное разложение

$$f(t, x, y) = p(y) \left[ 1 + \sum_{k=1}^{\infty} \varphi_k(x) \varphi_k(y) e^{-\lambda_k t} \right]. \quad (13)$$

Подставляя (13) в (I) и (II) и пользуясь ортогональностью  $\varphi_k(x)$  с весом  $p(x)$ , получим обыкновенные дифференциальные уравнения

$$\frac{1}{2} B(x) \varphi_k''(x) + A(x) \varphi_k'(x) + \lambda_k \varphi_k(x) = 0, \quad k = 1, 2, \dots; \quad (14)$$

$$B(x) p'(x) + [B'(x) - 2A(x)] p(x) = 0. \quad (15)$$

Из (15) находим явное выражение для  $p(x)$

$$p(x) = \frac{\gamma}{B(x)} \exp \left[ \int \frac{2A(x)}{B(x)} dx \right], \quad (16)$$

где  $\gamma$  — нормирующая константа. (В частности, процесс может быть гауссовским только если  $A(x)$  линейна; а  $B(x) = \text{const.}$ )

5. Предположим, например, что  $\varphi_k(x)$  — полином степени  $k$ ,  $k = 1, 2, \dots$ , а область  $\Omega$  бесконечна. В этом случае, используя (13) и ортогональность собственных функций, немедленно получим

$$A(x) = -\lambda_1 x, \quad (17)$$

$$B(x) = (2\lambda_1 - \lambda_2) x^2 + c(\lambda_2 - \lambda_1)x + \lambda_2,$$

где

$$c = Mx^3 \quad (18)$$

является коэффициентом асимметрии априорного распределения  $x_{t_1}$  (так как  $Mx_{t_1} = 0$ , а  $Mx_{t_1}^2 = 1$ ).

Так как  $B(x) \geq 0$  в бесконечной области, то необходимо условие

$$\lambda_2 \leq 2\lambda_1. \quad (19)$$

С другой стороны, подставляя в (14) вместо  $\varphi_k(x)$  многочлен  $k$ -й степени с неопределенными коэффициентами, а вместо  $A(x)$  и  $B(x)$  — их выражения (17), найдем

$$\lambda_k = k \left[ \frac{k-1}{2} \lambda_2 - (k-2) \lambda_1 \right]. \quad (20)$$

Выражение (20) при  $\lambda_2 < 2\lambda_1$  становится отрицательным при достаточно больших  $k$ , следовательно в неравенстве (19) возможен только знак равенства, а тогда вообще

$$\lambda_k = k\lambda_1, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (21)$$

и уравнение (14) приводится к виду

$$\left( \frac{c}{2} x + 1 \right) \varphi_k''(x) - x \varphi_k'(x) + k \varphi_k(x) = 0, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (22)$$

причем

$$p(x) = \frac{\gamma_1}{cx+2} \exp \left[ - \int \frac{2x}{cx+2} dx \right], \quad cx+2 \geq 0, \quad c \geq 0, \quad \gamma_1 = \text{const.} \quad (23)$$

6. Пусть  $c = 0$ , тогда  $p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-x^2/2}$ , а  $\varphi_k(x)$  — полиномы Эрмита, и процесс является гауссовским, причем при  $t > 0$

$$p(t, x, y) = \frac{1}{2\pi \sqrt{1 - e^{-2\lambda_1 t}}} \exp \left[ - \frac{x^2 + y^2 - 2e^{-\lambda_1 t} xy}{2(1 - e^{-2\lambda_1 t})} \right] \quad (24)$$



есть плотность нормальной корреляции с положительным коэффициентом корреляции  $R = e^{-\lambda_1 t}$ .

7. При  $c > 0$  уравнение (22) определяет обобщенные полиномы Лагерра, ортогональные на отрезке  $-\frac{2}{c} \leq x < \infty$  с весом

$$[p(x) = \gamma_2 e^{-\frac{2}{c}x} \left(x + \frac{2}{c}\right)^{\frac{4}{c^2}-1}, \quad \gamma_2 = \text{const.} \quad (25)$$

Соответствующая плотность совместного распределения вероятностей, подробно исследована в работе (4); отметим здесь только, что характеристическая функция этого распределения имеет вид

$$\varphi_c(\tau_1, \tau_2) = \frac{\exp\left[-\frac{2i}{c}(\tau_1 + \tau_2)\right]}{\left[1 - \frac{c}{2}i(\tau_1 + \tau_2) - \frac{c^2}{4}(1 - e^{-\lambda_1 t})\tau_1\tau_2\right]^{\frac{4}{c^2}}}, \quad (26)$$

а при  $c \rightarrow 0$  она сходится к характеристической функции нормального распределения (24).

**З а м е ч а н и е.** Если  $c < 0$ , то соответствующая корреляционная зависимость между  $x$  и  $y$  задается в квадранте  $-\infty < x; y \leq \frac{2}{c}$ , и одновременная перемена знаков  $x$  и  $y$  приводит этот случай к уже рассмотренному.

8. В пунктах 5—7 доказано следующее утверждение.

**Т е о р е м а 2.** Нормальная корреляция (24) и корреляция с характеристической функцией (26), построенная на обобщенных полиномах Лагерра, исчерпывает класс плотностей, определяющих непрерывный стационарный марковский процесс и таких, что собственные функции ядра (7) представляют полную систему полиномов, ортогональных в бесконечном интервале.

Математический институт им. В. А. Стеклова  
Академии наук СССР

Поступило  
10 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> О. В. Сарманов, ДАН, 120, № 4 (1958). <sup>2</sup> О. В. Сарманов, ДАН, 121, № 1 (1958). <sup>3</sup> А. Н. Колмогоров, УМН, в. 5 (1938). <sup>4</sup> О. В. Сарманов, ДАН, 132, № 2 (1960).

И. М. СОБОЛЬ

# ФУНКЦИИ МНОГИХ ПЕРЕМЕННЫХ С БЫСТРО СХОДЯЩИМИСЯ РЯДАМИ ХААРА

(Представлено академиком М. В. Келдышем 1 II 1960)

В статье <sup>(1)</sup> приведены некоторые результаты из области теории квадратичных формул, полученные при помощи нового (для данной области) метода — рядов Хаара. В настоящей работе вводятся классы функций  $S_p$ , играющие важную роль в дальнейшем развитии метода. Рассматриваются также классы функций  $H_\alpha$ , которые можно считать многомерными аналогами классов Липшица, и их связь с классами  $S_p$ .

1. Система Хаара. Полную ортонормированную на  $[0,1]$  систему функций Хаара  $\{\chi_k(x)\}$  удобно строить по группам <sup>(2)</sup>. Группа номер  $m$  содержит  $2^{m-1}$  функций  $\{\chi_{mj}(x)\}$ ,  $j = 1, 2, \dots, 2^{m-1}$ ;  $m = 1, 2, \dots$ . Связь между двойной нумерацией  $(m, j)$  и обычной  $(k)$  дается формулой

$$k = 2^{m-1} + j,$$

причем первая функция  $\chi_1(x) \equiv 1$  остается вне групп.

Определение.

$$\chi_{mj}(x) = \begin{cases} 2^{(m-1)/2} & \text{при } x \in l_{mj}^+; \\ -2^{(m-1)/2} & \text{при } x \in l_{mj}^-; \\ 0 & \text{при } x \notin l_{mj}. \end{cases}$$

Здесь интервалы  $l_{mj} \equiv l_k = [(j-1) \cdot 2^{-(m-1)}, j \cdot 2^{-(m-1)}]$ , а  $l_{mj}^+$  и  $l_{mj}^-$  — левая и правая половины  $l_{mj}$ .

Условимся считать все встречающиеся в изложении интервалы замкнутыми слева и открытыми справа, если только правый конец отличен от 1. Если правый конец равен 1, то будем считать интервал замкнутым также справа. Значит,  $\sum_j l_{mj} = [0, 1]$ .

При таком определении функций  $\chi_{mj}(x)$  ряд Хаара для любой непрерывной функции сходится к ней равномерно на  $[0, 1]$  (можно воспользоваться доказательством, приведенным в <sup>(2)</sup>).

Чтобы не выделять каждый раз функцию  $\chi_1(x)$ , условимся считать ее первой (и единственной) функцией нулевой группы  $\chi_1(x) \equiv \chi_{01}(x)$ . Введем вспомогательный символ  $\tilde{m}$ :

$$\tilde{m} = 1 \quad \text{при } m = 0; \quad \tilde{m} = m \quad \text{при } m \geq 1.$$

С помощью  $\tilde{m}$  можно записать некоторые нужные нам соотношения так, чтобы они охватывали также случай  $m = 0$ :

$$\chi_{mj}(x) = 2^{(\tilde{m}-1)/2} \operatorname{sgn} \chi_{mj}(x); \tag{1}$$

$$\sum_j |\chi_{mj}(x)| = 2^{(\tilde{m}-1)q/2}. \tag{2}$$

Число функций в группе  $m$  равно  $2^{\tilde{m}-1}$ .

## 2. Класс функций $S_p$ . Всевозможные произведения

$$\chi_{k_1}(x_1) \chi_{k_2}(x_2) \dots \chi_{k_d}(x)$$

образуют полную ортонормированную систему на единичном  $d$ -мерном кубе  $K$ :  $0 \leq x_s \leq 1$ ,  $s = 1, 2, \dots, d$ . Так же как в одномерном случае, разложение по системе Хаара для любой непрерывной функции  $f(P) = f(x_1, \dots, x_d)$  сходится равномерно.

Пусть  $p$  — произвольное число,  $1 \leq p < \infty$ . Для функций  $f(x_1, \dots, x_d)$ , представимых в  $K$  рядами Хаара

$$f(x_1, \dots, x_d) = \sum c_{k_1 \dots k_d} \chi_{k_1}(x_1) \dots \chi_{k_d}(x_d), \quad (3)$$

определим норму

$$\|f\|_p = \sum'_{m_1, \dots, m_d} 2^{(\tilde{m}_1-1)/2 + \dots + (\tilde{m}_d-1)/2} \left\{ \sum_{j_1, \dots, j_d} |C_{k_1, \dots, k_d}|^p \right\}^{1/p}. \quad (4)$$

Штрих, как обычно, указывает на то, что случай  $m_1 = \dots = m_d = 0$  из суммирования исключается. Очевидно, функции, отличающиеся постоянным слагаемым, имеют одинаковые нормы.

Определение.  $S_p$  — это множество функций  $f(x_1, \dots, x_d)$ , представимых в виде ряда (3), для которых  $\|f\|_p < \infty$ .

Если идентифицировать функции, отличающиеся лишь постоянным слагаемым, то  $S_p$  превратится в полное линейное нормированное пространство.

**Теорема.** *Функции класса  $S_p$  непрерывны во всех точках  $K$ , за исключением, быть может, двоично-рациональных точек\*.*

Для доказательства теоремы достаточно убедиться в том, что если  $f(x_1, \dots, x_d) \in S_p$ , то ряд (3) сходится равномерно. Пусть  $1/p + 1/q = 1$ . По неравенству Гельдера \*\*

$$\sum |c_k \chi_{k_1}(x_1) \dots \chi_{k_d}(x_d)| \leq \left\{ \sum_l |c_l|^p \right\}^{1/p} \left\{ \sum_l |\chi_{k_1}(x_1) \dots \chi_{k_d}(x_d)|^q \right\}^{1/q}.$$

Вычислив вторую скобку при помощи формулы (2), легко показать, что ряд (3) мажорируется числовым рядом (4).

Классу  $S_p$  принадлежат всевозможные конечные линейные комбинации функций Хаара. Это, вообще говоря, разрывные кусочно-постоянные функции. Ниже будет доказано, что  $S_p$  содержит весьма широкий класс непрерывных функций.

3. Класс функций  $H_\alpha$ . Рассмотрим снова функции  $f(P) = f(x_1, \dots, x_s)$ , определенные на единичном кубе  $K$ . Обозначим приращение аргумента  $x_s$  через  $\xi_s$  и введем обычный разностный оператор

$$\Delta_{\xi_s} f(P) = f(x_1, \dots, x_s + \xi_s, \dots, x_d) - f(x_1, \dots, x_d).$$

Определение.  $H_\alpha$ , где  $0 < \alpha \leq 1$ , — это множество функций, удовлетворяющих в  $K$  следующим условиям:

$$\begin{aligned} |\Delta_{\tilde{s}} f(P)| &\leq \frac{\alpha+1}{2} L |\tilde{z}_s|^\alpha; \\ |\Delta_{\tilde{s}_s} \Delta_{\tilde{s}_t} f(P)| &\leq \left(\frac{\alpha+1}{2}\right)^2 L |\tilde{z}_s \tilde{z}_t|^\alpha, \quad s \neq t; \\ &\dots \\ |\Delta_{\tilde{s}_1} \dots \Delta_{\tilde{s}_d} f(P)| &\leq \left(\frac{\alpha+1}{2}\right)^d L |\tilde{z}_1 \dots \tilde{z}_d|^\alpha. \end{aligned} \quad (5)$$

\* Точку  $(x_1, \dots, x_d)$  назовем двоично-рациональной, если какая-либо из ее координат  $x_s$  двоично-рациональна.

\*\* Здесь (для краткости)  $k = (k_1, \dots, k_d)$ ,  $j = (j_1, \dots, j_d)$ .



Важным частным случаем является класс  $H_1$ ; ему принадлежат функции с ограниченными однократными смешанными производными, причем

$$L \sup \max_{K(s \neq t, \dots)} \left\{ \left| \frac{\partial f}{\partial x_s} \right|; \left| \frac{\partial^2 f}{\partial x_s \partial x_t} \right|; \dots; \left| \frac{\partial^d f}{\partial x_1 \dots \partial x_d} \right| \right\}.$$

В одномерном случае (при  $d = 1$ )  $H_\alpha$  — это класс  $\text{Lip } \alpha$ .

Следующая простая лемма позволяет оценивать приращения функций класса  $H_\alpha$ :

Лемма. Если  $P = (x_1, \dots, x_d)$ ,  $Q = (\xi_1, \dots, \xi_d)$ , то

$$\begin{aligned} f(P+Q) &= f(P) + \sum_s \Delta_{\xi_s} f(P) + \sum_{s < t} \Delta_{\xi_s} \Delta_{\xi_t} f(P) + \\ &+ \sum_{s < t < u} \Delta_{\xi_s} \Delta_{\xi_t} \Delta_{\xi_u} f(P) + \dots + \Delta_{\xi_1} \dots \Delta_{\xi_d} f(P). \end{aligned} \quad (6)$$

4. Вложение  $H_\alpha$  в  $S_p$ .

Теорема. Если  $\alpha p > 1$ , то  $H_\alpha \subset S_p$ . При этом

$$\|f\|_p \leq L \left[ \left( 1 + \frac{0,5}{2^\alpha - 2^{1/p}} \right)^d - 1 \right]. \quad (7)$$

Чтобы доказать эту теорему, нужно оценить коэффициенты разложения произвольной функции  $f(P) \in H_\alpha$  по системе Хаара:

$$c_{k_1 \dots k_d} = \int_0^1 \dots \int_0^1 f(P) \chi_{k_1}(x_1) \dots \chi_{k_d}(x_d) dP. \quad (8)$$

Наметим схему доказательства.

1) Предположим сперва, что все  $k_s \neq 1$ . Так как  $\chi_{k_s} \equiv 0$  вне  $l_{k_s}$ , то можем считать, что в интеграле (8) область интегрирования представляет собой параллелепипед  $\Pi_{k_1 \dots k_d} = l_{k_1} \times \dots \times l_{k_d}$ . Перенесем начало координат в центр  $P'$  этого параллелепипеда и новые координаты обозначим через  $\xi_s$ :  $Q = P - P'$ . Если  $x_s \in l_{k_s}$ , то  $\text{sgn } \chi_{k_s}(x_s) = -\text{sgn } \xi_s$ . Разложив  $f(P+Q)$  по формуле (6), убедимся в том, что все слагаемые, кроме последнего, дают при интегрировании нули. Поэтому

$$c_{k_1 \dots k_d} = (-1)^d 2^{(\tilde{m}_1-1)/2 + \dots + (\tilde{m}_d-1)/2} \int \dots \int \Delta_{\xi_1} \dots \Delta_{\xi_d} f(P') \text{sgn}(\xi_1 \dots \xi_d) dQ, \quad (9)$$

где интегрирование по  $\xi_s$  ведется от  $-2^{-m_s}$  до  $2^{-m_s}$ . При помощи последнего из условий (5) получим оценку

$$|c_{k_1 \dots k_d}| \leq L \prod_{s=1}^d 2^{(\tilde{m}_s-1)/2 - m_s(\alpha+1)}. \quad (10)$$

2) Пусть теперь какое-либо из  $k_s$ , для определенности  $k_1$ , равно 1. Рассуждения остаются прежними, но разложение (6) нужно применять только по координатам  $\xi_2, \dots, \xi_d$ . Вместо формулы (9) получим

$$\begin{aligned} c_{1k_2 \dots k_d} &= (-1)^{d-1} 2^{(\tilde{m}_2-1)/2 + \dots + (\tilde{m}_d-1)/2} \times \\ &\times \int \dots \int \Delta_{\xi_2} \dots \Delta_{\xi_d} f(x'_1 + \xi_1, x'_2, \dots, x'_d) \text{sgn}(\xi_2 \dots \xi_d) dQ. \end{aligned}$$

Используя соответствующее условие (5), снова придем к оценке (10), так как в рассматриваемом случае  $m_1 = 0$ ,  $\tilde{m}_1 = 1$ .

3) Таким образом, оценка (10) справедлива для всех коэффициентов  $\chi_{k_1 \dots k_d}$ . Подставив ее в (4), получим ряд (произведение геометрических прогрессий со знаменателем  $2^{-(\alpha-1/p)}$ ), сумма которого стоит в (7).

5. Пример. Пусть  $f(x) = Lx$ . Разложение этой функции

$$f(x) = L \left\{ 0,5 - \sum_{m=1}^{2^{m-1}} \sum_{j=1}^{2^{m-1}} 2^{-(3m+1)/2} \chi_{mj}(x) \right\}.$$

Норма легко вычисляется

$$\|f\| = L \frac{0,5}{2 - 2^{1/p}}.$$

Этот пример показывает, что в формуле (7) равенство возможно. Из этого же примера видно, что заменить в условиях теоремы требование  $\alpha p > 1$  на  $\alpha p \geq 1$  нельзя.

Поступило  
26 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. М. С о б о л ь, ДАН, 114, № 4, 706 (1957). <sup>2</sup> С. К а ч м а ж, Г. Ш т е й н - г а у з, Теория ортогональных рядов, М., 1958.

В. Н. ФУНТАКОВ

О РАЗЛОЖЕНИИ ПО СОБСТВЕННЫМ ФУНКЦИЯМ  
НЕСАМОСОПРЯЖЕННОГО ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ОПЕРАТОРА  
ПРОИЗВОЛЬНОГО ЧЕТНОГО ПОРЯДКА НА ПОЛУОСИ  $[0, \infty)$

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 21 I 1960)

Настоящая работа является перенесением результатов, полученных в (1), на случай операторов произвольного четного порядка. В работе используются методы, впервые примененные в (1).

Рассмотрим дифференциальное выражение:

$$l(y) = y^{(2n)} + p_2(x)y^{(2n-2)} + p_3(x)y^{(2n-3)} + \dots + p_{2n}(x)y, \quad (1)$$

где  $p_k(x)$ ,  $k = 2, 3, \dots, 2n$ , — комплекснозначные функции, суммируемые в интервале  $[0, \infty)$ . Обозначим через  $D$  совокупность всех функций  $y(x) \in L^2(0, \infty)$  и таких, что: 1) производные  $y^{(\nu)}(x)$ ,  $\nu = 1, 2, \dots, 2n-1$ , существуют и абсолютно непрерывны в каждом конечном интервале  $[0, b]$ ,  $b > 0$ ; 2)  $l(y) \in L^2(0, \infty)$ .

Обозначим через  $D_\alpha$  совокупность всех функций  $y(x) \in D$ , удовлетворяющих краевым условиям

$$u_\nu(y) = \alpha_{\nu 0}y(0) + \alpha_{\nu 1}y'(0) + \dots + \alpha_{\nu, 2n-1}y^{(2n-1)}(0) = 0, \quad \nu = 1, 2, \dots, n, \quad (2)$$

где  $\alpha_{\nu k}$  — комплексные числа.

Определим оператор  $L_\alpha$  следующим образом: его область определения есть  $D_\alpha$  и при  $y \in D_\alpha$

$$L_\alpha y = l(y). \quad (3)$$

Оператор  $L_\alpha^*$ , сопряженный к  $L_\alpha$ , построим аналогичным образом для сопряженного к (1) дифференциального выражения

$$l^*(z) = z^{(2n)} + (\bar{p}_2 z)^{(2n-2)} - (\bar{p}_3 z)^{(2n-3)} + \dots + \bar{p}_{2n} z \quad (4)$$

и сопряженных к (2) краевых условий

$$v_\nu(z) = \beta_{\nu 0}z(0) + \beta_{\nu 1}z'(0) + \dots + \beta_{\nu, 2n-1}z^{(2n-1)}(0) = 0, \quad \nu = 1, 2, \dots, n. \quad (5)$$

Положим  $\rho^{2n} = -\lambda$ . Пусть  $\omega_1, \dots, \omega_{2n}$  — корни степени  $2n$  из  $-1$ ; разобьем комплексную  $\rho$ -плоскость на  $2n$  равных секторов  $S_k$ ,  $k = 0, 1, \dots, 2n-1$ , определенных неравенством

$$\frac{k\pi}{n} < \arg \rho < \frac{(k+1)\pi}{n}.$$

В каждом секторе  $S_k$  можно выбрать такое [расположение чисел  $\omega_1, \dots, \omega_{2n}$ , что при  $\rho \in S_k$

$$\operatorname{Re}(\rho\omega_1) \leq \operatorname{Re}(\rho\omega_2) \leq \dots \leq \operatorname{Re}(\rho\omega_{2n})$$

(см. (2)). Обозначим через  $T_k$  и  $T_{k-1}$  границы сектора  $S_k$ . Пусть функции  $p_k(x)$  удовлетворяют дополнительному условию

$$e^{\varepsilon x} |p_k(x)| \leq c_k; \quad (6)$$



$c_k$  — постоянные,  $\varepsilon_2$  — некоторое фиксированное число. Можно показать, что уравнение  $l(y) = \lambda y$  имеет линейно независимые решения  $y_k(x, \rho)$ ,  $k = 1, \dots, 2n$ , голоморфные относительно  $\rho$  при  $\rho \in S_k$  и удовлетворяющие асимптотическим условиям: при  $x \rightarrow +\infty$

$$y_k^{(v)}(x, \rho) = \rho^v e^{\omega_k x} [\omega_k^v + o(1)] \quad (7)$$

равномерно относительно  $\rho \in S_k$ ;  
при  $\rho \rightarrow \infty$

$$y_k^{(v)}(x, \rho) = \rho^v e^{\omega_k x} \left[ \omega_k^v + O\left(\frac{1}{\rho}\right) \right] \quad (8)$$

равномерно относительно  $x \in [0, \infty)$ .

В области  $\tilde{S}_k$ , определенной соотношением

$$|\operatorname{Re}(\rho \omega_n)| \leq \varepsilon_1, \quad 0 < \varepsilon_1 < \varepsilon_2, \quad \rho \in S_k \text{ или } S_{k+1},$$

решение  $y_{n+1}$  заменяется на  $\hat{y}_{n+1}$ , также удовлетворяющее условиям (7), (8).

Обозначим

$$A(\rho) = \begin{vmatrix} u_1(y_1) \dots u_1(y_{n-1}) & u_1(y_n) \\ \vdots & \vdots \\ u_n(y_1) \dots u_n(y_{n-1}) & u_n(y_n) \end{vmatrix}, \quad \tilde{A}(\rho) = \begin{vmatrix} u_1(y_1) \dots u_1(y_{n-1}) & u_1(\hat{y}_{n+1}) \\ \vdots & \vdots \\ u_n(y_1) \dots u_n(y_{n-1}) & u_n(\hat{y}_{n+1}) \end{vmatrix}.$$

Будем считать для простоты, что

$$A(\rho) \neq 0, \quad \tilde{A}(\rho) \neq 0 \quad (9)$$

при  $\rho \in T_k$  и что собственные значения оператора  $L_\alpha$  простые.

**Теорема 1.** *Спектр оператора  $L_\alpha$  непрерывен при четном  $n$  на положительной полуоси (при  $n$  нечетном соответственно на отрицательной) и дискретен во всей остальной комплексной  $\lambda$ -плоскости. Собственные значения оператора  $L_\alpha$  образуют конечное множество. Для значений  $\lambda$ , не принадлежащих спектру, резольвента  $(L_\alpha - \lambda I)^{-1}$  оператора  $L_\alpha$  есть ограниченный интегральный оператор с ядром  $K(x, \xi, \lambda)$ , удовлетворяющий условиям:*

$$\int_0^\infty |K(x, \xi, \lambda)|^2 d\xi < +\infty, \quad \int_0^\infty |K(x, \xi, \lambda)|^2 dx < +\infty.$$

Рассмотрим вспомогательную краевую задачу в интервале  $[0, b]$ :

$$l(y) = \lambda y,$$

$$u_\nu(y) = \alpha_{\nu 0} y(0) + \alpha_{\nu 1} y'(0) + \dots + \alpha_{\nu, 2n-1} y^{(2n-1)}(0) = 0, \quad (10)$$

$$u_{\mu b}(y) = \gamma_{\mu 0} y(b) + \gamma_{\mu 1} y'(b) + \dots + \gamma_{\mu, 2n-1} y^{(2n-1)}(b) = 0,$$

$$\nu, \mu = 1, 2, \dots, n.$$

Краевая задача, сопряжения к (10), строится посредством дифференциального выражения (4) и сопряженных к (10) краевых условий:

$$v_\nu(z) = \beta_{\nu 0} z(0) + \beta_{\nu 1} z'(0) + \dots + \beta_{\nu, 2n-1} z^{(2n-1)}(0) = 0,$$

$$v_{\mu b}(z) = \delta_{\mu 0} z(b) + \delta_{\mu 1} z'(b) + \dots + \delta_{\mu, 2n-1} z^{(2n-1)}(b) = 0, \quad (11)$$

$$\mu, \nu = 1, 2, \dots, n.$$

Обозначим

$$R_n = \begin{vmatrix} u_{1b}(\hat{y}_{n+1}) & u_{1b}(y_{n+2}) & \dots & u_{1b}(y_{2n}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{nb}(\hat{y}_{n+1}) & u_{nb}(y_{n+2}) & \dots & u_{nb}(y_{2n}) \end{vmatrix}, \quad R_{n+1} = \begin{vmatrix} u_{1b}(y_n) & u_{1b}(y_{n+2}) & \dots & u_{1b}(y_{2n}) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ u_{nb}(y_n) & u_{nb}(y_{n+2}) & \dots & u_{nb}(y_{2n}) \end{vmatrix}$$

Будем считать, что при  $\rho \in T_k$   $R_n \neq 0$ ,  $R_{n+1} \neq 0$ . Определим при  $\rho \in \tilde{S}_k$  однозначную голоморфную функцию  $\omega(\rho)$  соотношениями:

$$\omega(\rho) = \ln \left[ \frac{R_n}{R_{n+1}} \frac{A(\rho)}{\tilde{A}(\rho)} \right], \quad \lim_{\rho \rightarrow \infty} \omega(\rho) = i \arg \frac{\theta_{-1}}{\theta_1}, \quad (12)$$

$$\theta_1 = \begin{vmatrix} \omega_1^{2n-1} \dots \omega_{n-1}^{2n-1} & \omega_{n+1}^{2n-1} \\ \dots & \dots \\ \omega_1^n \dots \omega_{n-1}^n & \omega_{n+1}^n \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \omega_n^{2n-1} & \omega_{n+2}^{2n-1} \dots \omega_{2n}^{2n-1} \\ \dots & \dots \\ \omega_n^n & \omega_{n+2}^n \dots \omega_{2n}^n \end{vmatrix},$$

$$\theta_{-1} = \begin{vmatrix} \omega_1^{2n-1} \dots \omega_n^{2n-1} \\ \dots & \dots \\ \omega_1^n \dots \omega_n^n \end{vmatrix} \cdot \begin{vmatrix} \omega_{n+1}^{2n-1} \dots \omega_{2n}^{2n-1} \\ \dots & \dots \\ \omega_{n+1}^n \dots \omega_{2n}^n \end{vmatrix}.$$

При достаточно большом  $b$  каждому из собственных значений  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_r$  оператора  $L_\alpha$  отвечает в точности по одному собственному значению  $\lambda_1(b), \lambda_2(b), \dots, \lambda_r(b)$  краевой задачи (10) так, что  $\lambda_k(b) \rightarrow \lambda_k$  при  $b \rightarrow \infty$ . Все остальные собственные значения краевой задачи (10) удовлетворяют асимптотическому соотношению

$$\lambda = -\rho_k^{2n}, \quad \rho_k \omega_n = \frac{k\pi i}{b} + \frac{1}{2b} \omega \left( \frac{k\pi i}{\omega_n b} \right) + \frac{1}{b} o(1) \quad (13)$$

при  $b \rightarrow \infty$  равномерно относительно  $\rho_k$  в области

$$|\operatorname{Re}(\rho_k \omega_n)| \leq \varepsilon_1, \quad 0 \leq |\rho_k| \leq N.$$

Пусть  $y_k(x)$  — собственная функция оператора  $L_\alpha$ , соответствующая собственному значению  $\lambda_k$ ,  $k = 1, 2, \dots, r$ ;

$$y_k(x) = - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\Delta_i}{\Delta_0} y_i(x, \rho) + y_n(x, \rho), \quad (14)$$

$$\Delta_i = \begin{vmatrix} u_1(y_1) \dots u_1(y_{i-1}) & u_1(y_n) & u_1(y_{i+1}) \dots u_1(y_{n-1}) \\ \dots & \dots & \dots \\ u_{n-1}(y_1) \dots u_{n-1}(y_{i-1}) & u_{n-1}(y_n) & u_{n-1}(y_{i+1}) \dots u_{n-1}(y_{n-1}) \end{vmatrix},$$

$$\Delta_0 = \begin{vmatrix} u_1(y_1) & \dots & u_1(y_{n-1}) \\ \dots & \dots & \dots \\ u_{n-1}(y_1) \dots u_{n-1}(y_{n-1}) \end{vmatrix},$$

$y_k(x, \rho)$ ,  $y_k(x, b)$ ,  $z_k(x, b)$ ,  $k = 1, 2, \dots, r$ , — собственные функции оператора  $L_\alpha$  и краевых задач (10) и (11), построенные аналогичным образом. Тогда при  $b \rightarrow \infty$  имеет место соотношение

$$\frac{y_k(y, b) \bar{z}_k(\xi, b)}{\int_0^b y_k(x, b) \bar{z}_k(\xi, b) dx} = \frac{y_k(x) \bar{z}_k(\xi)}{\int_0^\infty y_k(x) \bar{z}_k(x) dy} + o(1), \quad k = 1, 2, \dots, r, \quad (15)$$

равномерно относительно  $x$ ,  $0 \leq x \leq c$ ,  $c > 0$ . Обозначим через  $y(x, \rho_k)$ ,  $z(x, \rho_k)$ ,  $k = 1, 2, \dots$ , собственные функции задач (10), (11), соответствующие собственным значениям (13). Тогда при  $b \rightarrow \infty$

$$\frac{1}{b} \int_0^b y(x, \rho_k) \bar{z}(x, \rho_k) dx = - \left[ \frac{A(\rho_k)}{\bar{A}(\rho_k)} + \frac{B(\rho_k)}{\bar{B}(\rho_k)} \right] + o(1), \quad (16)$$

где  $B(\rho)$ ,  $\bar{B}(\rho)$  — функции, построенные аналогично функциям  $A(\rho)$ ,  $\bar{A}(\rho)$  для  $L_\alpha^*$ .

Пусть  $G(x, \xi, \lambda)$  — ядро резольвенты краевой задачи (10). Если  $\lambda$  не принадлежит спектру оператора  $L_\alpha$ , то при  $b \rightarrow \infty$

$$G(x, \xi, \lambda) = K(x, \xi, \lambda) + o(1) \quad (17)$$

равномерно относительно  $x, \xi$  в каждом конечном квадрате  $0 \leq x, \xi \leq c$ ,  $c > 0$ .

Обозначим

$$\tilde{y}(x, \rho) = - \sum_{i=1}^{n-1} \frac{\Delta_i}{\Delta_0} y_i(x, \rho) + y_n(x, \rho) + \frac{A(\rho)}{\bar{A}(\rho)} \left[ \sum_{i'=1}^{n-1} \frac{\Delta_{i'}}{\Delta_0} y_{i'}(x, \rho) - \hat{y}_{n+1}(x, \rho) \right], \quad (18)$$

где

$$\Delta_i' = \begin{vmatrix} u_1(y_1) & \dots & u_1(y_{i-1}) & u_1(\hat{y}_{n+1}) & u_1(y_{i+1}) & \dots & u_1(y_{n-1}) \\ \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ u_{n-1}(y_1) & \dots & u_{n-1}(y_{i-1}) & u_{n-1}(\hat{y}_{n+1}) & u_{n-1}(y_{i+1}) & \dots & u_{n-1}(y_{n-1}) \end{vmatrix},$$

и через  $\tilde{z}(x, \rho)$  — функцию, построенную аналогично для оператора  $L_\alpha^*$ . Тогда имеет место

**Теорема 2.** Пусть выполнены условия (6) и (9) и пусть  $K(x, \xi, \lambda)$  — ядро резольвенты оператора  $L_\alpha$ . Для любой точки  $\lambda$ , не принадлежащей спектру оператора  $L_\alpha$ :

$$K(x, \xi, \lambda) = \sum_{k=1}^r \frac{y_k(x) \bar{z}_k(\xi)}{(\lambda - \lambda_k) \int_0^\infty y_k(x) \bar{z}_k(x) dx} + \frac{\omega_n}{\pi i} \int_{T_k} \frac{\tilde{y}(x, \rho) \tilde{z}(\xi, \rho) d\rho}{(\rho^{2n} + \lambda) \left[ \frac{A(\rho)}{\bar{A}(\rho)} + \frac{B(\rho)}{\bar{B}(\rho)} \right]}, \quad (19)$$

где интеграл сходится абсолютно и равномерно относительно  $x, \xi$  в области  $0 \leq x, \xi < \infty$ .

Обозначим через  $\mathfrak{M}_\alpha$  совокупность всех функций  $g(x)$ , удовлетворяющих условиям: 1)  $g(x)$ ,  $l(g)$  суммируемы в интервале  $[0, \infty)$ ; 2)  $g^{(\nu)}(x)$ ,  $\nu = 1, \dots, 2n-1$ , существуют и абсолютно непрерывны в каждом конечном интервале  $[0, \alpha]$ ; 3)  $u_\nu(g) = 0$ ,  $\nu = 1, \dots, n$ . Тогда с помощью формулы (19) и повторяя рассуждения, приведенные в (1), легко получить разложение функции  $g(x)$  по собственным функциям оператора  $L_\alpha$ , аналог равенства Парсеваля.

В заключение автор выражает глубокую признательность М. А. Наймарку за ценные советы и замечания.

Московский физико-технический институт

Поступило  
28 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. А. Наймарк, Тр. Моск. матем. общ., 3, 181 (1954). <sup>2</sup> М. А. Наймарк, Линейные дифференциальные операторы, 1954.

ЧЖАО ЧЖЭН

# РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ДИРИХЛЕ НА ПЛОСКОСТИ ДЛЯ УРАВНЕНИЯ ЭЛЛИПТИЧЕСКОГО ТИПА ВТОРОГО ПОРЯДКА МЕТОДОМ РАЗЛОЖЕНИЯ В РЯД

(Представлено академиком И. Н. Векуа 10 II 1960)

1. В работе <sup>(1)</sup> указан метод решения обобщенной задачи Римана—Гильберта, использующий некоторую систему частных решений сопряженного уравнения. В данной работе таким же методом будет изучена задача Дирихле (задача D) на плоскости для эллиптического уравнения 2-го порядка с (действительными) аналитическими коэффициентами <sup>(2)</sup>.

2. Простоты ради мы ограничимся рассмотрением односвязной области, так как без особого труда можно распространить приведенные ниже предложения на случай многосвязной области.

Задача D. Требуется найти регулярное в  $T$  и непрерывное в  $T + \Gamma$  решение  $u(x, y)$  уравнения

$$\mathfrak{M}u = \Delta u + a(x, y) \frac{\partial u}{\partial x} + b(x, y) \frac{\partial u}{\partial y} + c(x, y)u = 0, \quad (1)$$

удовлетворяющее граничному условию

$$u(t)|_{\Gamma} = \gamma(t), \quad t \in \Gamma, \quad (2)$$

где коэффициенты  $a, b, c$  — действительные аналитические функции в некоторой основной области  $\mathfrak{D}$  уравнения (1) <sup>(2)</sup>. Допустим, что область  $T$  лежит внутри основной области  $\mathfrak{D}$  и граница ее  $\Gamma$  — замкнутая  $H$ -непрерывная кривая.

Если  $u(x, y)$  — регулярное решение уравнения (1), то имеет место <sup>(2)</sup>

$$u(x, y) = \int_{\Gamma} \left[ u(t) N\omega(x, y, \xi, \eta) - \frac{du(t)}{dv} \omega(x, y, \xi, \eta) \right] ds, \quad (3)$$

где  $N\omega = d\omega/dv = [a \cos(\nu, x) + b \cos(\nu, y)]\omega$ ;  $\nu$  — внутренняя нормаль в точке  $(\xi, \eta)$ ;  $\omega$  — нормированное стандартное элементарное решение уравнения (1).

Очевидно, что формула (3) позволит нам получить решение задачи D, если известны граничные значения  $du(t)/dv$  на границе  $\Gamma$  ( $u(t)$  уже задана). Остается определить граничные значения  $du(t)/dv$ . С этой целью мы используем некоторую полную систему  $\{v_k(x, y)\}$  частных решений сопряженного уравнения\*

$$\mathfrak{M}v \equiv \Delta v - \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial y} + cv = 0. \quad (4)$$

\* Полнота здесь понимается так, что всякое регулярное в  $T$  решение уравнения (4) можно приблизить равномерно внутри  $T$  при помощи линейных комбинаций вида  $\xi_1 v_1 + \xi_2 v_2 + \dots + \xi_n v_n$  <sup>(2)</sup>.



Всякое решение  $v$  этого уравнения может быть представлено в виде (2)

$$v(x, y) = \operatorname{Re} \left[ H_0(z) \varphi(z) + \int_0^z H(z, \tau) \varphi(\tau) d\tau \right], \quad (5)$$

где  $\varphi(z)$  — произвольная голоморфная функция. Подставляя в (5) вместо  $\varphi(z)$  систему  $z^p, iz^p$  ( $p = 0, 1, 2, \dots$ ), мы получим одну полную (бесконечную) систему  $\{v_k(x, y)\}$  частных решений уравнения (4) относительно области  $T$ .

Кроме того, для любого решения  $v$  уравнения (4) и решения  $u$  задачи D имеет место равенство

$$\iint_T [v \mathfrak{M} u - u \mathfrak{M} v] dx dy = \int_{\Gamma} \left[ \gamma(t) N v(t) - \frac{du(t)}{dv} v(t) \right] ds = 0. \quad (6)$$

Это, очевидно, эквивалентно

$$\int_{\Gamma} \frac{du(t)}{dv} v_k(t) ds = \int_{\Gamma} \gamma(t) N v_k(t) ds = c_k, \quad k = 1, 2, \dots, \quad (7)$$

где  $c_k$  — известные константы.

3. Начнем построение решения задачи D со случая, когда однородная задача  $D_0$  не имеет решения. Нетрудно доказать следующую теорему:

**Теорема 1.** Если однородная задача  $D_0$  не имеет решения, то на контуре  $\Gamma$  система  $v_k(t)$ ,  $k = 1, 2, \dots$ , линейно независима, кроме того, как известно (2), она замкнута в пространстве  $L^2(\Gamma)$ , т. е. для любого  $\varepsilon > 0$  и любой функции  $f(t)$ , принадлежащей пространству  $L^2(\Gamma)$ , найдется такая система постоянных  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ , что

$$\| f(t) - \sum_{k=1}^n \xi_k v_k(t) \|_{L^2} < \varepsilon.$$

Таким образом, в этом случае можно считать, что на  $\Gamma$  система  $v_k(t)$ ,  $k = 1, 2, \dots$ , полная ортонормированная в пространстве  $L^2(\Gamma)$ . Следовательно, согласно формуле (7), получим, что ряд Фурье  $\sum_{k=1}^{\infty} c_k v_k(t)$  на контуре  $\Gamma$  сходится в среднем к функции  $du(t)/dv$ . Отсюда вытекает теорема:

**Теорема 2.** Если однородная задача  $D_0$  не имеет решения, то в области  $T$  для решения задачи Дирихле имеет место равенство

$$u(x, y) = \int_{\Gamma} \left[ \gamma(t) N \omega(x, y, \xi, \eta) - \sum_{k=1}^{\infty} c_k v_k(t) \omega(x, y, \xi, \eta) \right] ds, \quad (8)$$

причем правая часть (8) равномерно сходится к решению  $u(x, y)$  в замкнутой области  $T + \Gamma$ .

4. Перейдем к рассмотрению случая, когда однородная задача  $D_0$  имеет нетривиальные решения. Как известно (2), число линейно независимых решений задачи  $D_0$  всегда конечно, причем сопряженная ей задача  $D_0^*$  имеет столько же линейно независимых решений, сколько и задача  $D_0$ . Допустим, что  $u_1, u_2, \dots, u_l$  — некоторая полная система решений задачи  $D_0$ . В этом случае подходящим выбором системы  $\{v_k(x, y)\}$ ,  $k = 1, 2, \dots$ , всегда можно добиться, чтобы на контуре  $\Gamma$   $v_1(t) = \dots = v_l(t) = 0$ , а система  $\{v_{l+k}(t)\}$ ,  $k = 1, 2, \dots$ , была ортонормированной.

Согласно формуле (7)

$$\int_{\Gamma} \gamma(t) \frac{dv_k(t)}{dv} ds = 0, \quad k = 1, 2, \dots, l. \quad (9)$$

Это условия разрешимости задачи D.

Рассмотрим пространство всех решений задачи  $D_0$  ( $l$ -мерное пространство). Для каждого элемента  $\tilde{u}(x, y) \neq 0$  этого пространства имеет место  $d\tilde{u}(t)/dv \neq 0$ ,  $t \in \Gamma$ , так как в противном случае, согласно формуле (3), получилось бы, что  $\tilde{u}(x, y) \equiv 0$  в  $T$ . Все граничные значения  $d\tilde{u}(t)/dv$ ,  $t \in \Gamma$ , образуют  $l$ -мерное подпространство  $R$  пространства  $C(\Gamma)$ . Легко видеть, что линейно независимая система  $du_k(t)/dv$ ,  $k = 1, 2, \dots, l$ , может быть принята в качестве базиса подпространства  $R$ .

Если  $f(t) \in L^2(\Gamma)$ , то для любого  $\varepsilon > 0$  найдется такая непрерывная функция  $g(t)$ , что  $\|f(t) - g(t)\|_{L^2} < \varepsilon/2$ ; с другой стороны, непрерывная функция  $g(t)$  может быть единственным образом представлена в виде  $g(t) = g_1(t) + g_2(t)$ , где  $g_1(t)$  принадлежит подпространству  $R$ , т. е.

$$g_1(t) = \sum_{k=1}^l \eta_k \frac{du_k(t)}{dv}, \quad \text{а } g_2(t) \text{ принадлежит ортогональному дополнению к}$$

$R$ , т. е. для  $g_2(t)$  имеем

$$\int_{\Gamma} g_2(t) \frac{du_k(t)}{dv} ds = 0, \quad k = 1, 2, \dots, l. \quad (10)$$

Это не что иное, как условия разрешимости для сопряженной задачи  $D^*$ , так что можно найти решение  $v(x, y)$  задачи  $D^*$ , и  $v(t)|_{\Gamma} = g_2(t)$ . Легко видеть, что в этом случае голоморфная функция  $\varphi(z)$ , при помощи которой  $v(x, y)$  выражено в виде (5), принадлежит (по крайней мере) пространству  $L^2(T + \Gamma)$  (3), поэтому  $\varphi(t)$ ,  $t \in \Gamma$ , может быть в среднем приближена полиномом на  $\Gamma$ , следовательно, существует такая система постоянных  $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$ , что на  $\Gamma$  имеет место неравенство

$$\left\| g_2(t) - \sum_{k=1}^n \xi_k v_k(t) \right\|_{L^1} < \frac{\varepsilon}{2},$$

отсюда следует

$$\begin{aligned} & \left\| f(t) - \sum_{k=1}^l \eta_k \frac{du_k(t)}{dv} - \sum_{k=1}^n \xi_k v_k(t) \right\|_{L^1} \leq \\ & \leq \|f(t) - g(t)\|_{L^1} + \left\| g(t) - \sum_{k=1}^l \eta_k \frac{du_k(t)}{dv} - \sum_{k=1}^n \xi_k v_k(t) \right\|_{L^1} < \varepsilon. \end{aligned}$$

**Теорема 3.** Если однородная задача  $D_0$  имеет  $l$  линейно независимых решений  $u_1, u_2, \dots, u_l$ , то система

$$\frac{du_1(t)}{dv}, \frac{du_2(t)}{dv}, \dots, \frac{du_l(t)}{dv}, v_{l+1}(t), v_{l+2}(t), \dots, \quad (11)$$

будет замкнутой в пространстве  $L^2(\Gamma)$ .

Таким образом, можно считать, что система (11) — полная ортонормированная система в пространстве  $L^2(\Gamma)$ . При условиях (9), если поло-

жить  $a_k = \int_{\Gamma} \frac{du(t)}{dv} \frac{du_k(t)}{dv} ds$ ,  $k = 1, 2, \dots, l$ , то ряд Фурье  $\sum_{k=1}^l a_k \frac{du_k(t)}{dv} +$

$+\sum_{k=1}^{\infty} c_{l+k} v_{l+k}(t)$  сходится в среднем к функции  $\frac{du(t)}{dv}$ . В частности, ряд  $\sum_{k=1}^{\infty} c_{l+k} v_{l+k}(t)$  сходится в среднем к функции  $\frac{d}{dv} \left( u(t) - \sum_{k=1}^l a_k u_k(t) \right)$ .

Если обозначить  $u^*(x, y) \equiv u(x, y) - \sum_{k=1}^l a_k u_k(x, y)$ , то, очевидно,  $u^*(x, y)$

представляет собой некоторое частное решение задачи D. Отсюда вытекает, что

$\int_{\Gamma} \left[ \gamma(t) N \omega(x, y, \xi, \eta) - \sum_{k=1}^{\infty} c_{l+k} v_{l+k}(t) \omega(x, y, \xi, \eta) \right] ds$  равномерно сходится

к частному решению  $u^*(x, y)$  в замкнутой области  $T + \Gamma$ . После этого общее решение задачи D в области  $T$  можно получить по формуле

$$u(x, y) = u^*(x, y) + \sum_{k=1}^l \lambda_k u_k(x, y),$$

где  $\lambda_k$  — произвольные константы.

В заключение выражаю искреннюю благодарность моему руководителю акад. И. Н. Векуа за постановку задачи и ценные замечания при выполнении данной работы.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
8 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Ч ж а о Ч ж э н, ДАН, 128, № 2 (1959). <sup>2</sup> И. Н. Векуа, Новые методы решения эллиптического уравнения, М.—Л., 1948. <sup>3</sup> Б. В. Хведелидзе, Тр. Тбилисск. матем. инст., 23 (1956).

Г. А. ТИРСКИЙ

# ОПЛАВЛЕНИЕ ПОЛУБЕСКОНЕЧНОГО ТЕЛА В ПЛОСКОМ И ОСЕСИММЕТРИЧНОМ ПОТОКЕ НЕСЖИМАЕМОГО ГАЗА

(Представлено академиком Л. И. Седовым 20 I 1960)

Эксперименты <sup>(1, 2)</sup> показывают, что если при стационарном режиме обтекания осесимметричное твердое тело начало оплавляться, то при некоторых условиях (например, тело с высоким коэффициентом теплопроводности) наступает и стационарный режим оплавления — фронт волны плавления в окрестности передней критической точки перемещается с постоянной скоростью.

В настоящей заметке показывается, что полные уравнения (уравнения Навье — Стокса и уравнение притока тепла без учета диссипации) с соответствующими краевыми условиями на поверхностях разрыва допускают точное решение, дающее стационарный режим оплавления в окрестности критической точки тела, занимающего полупространство в плоском и осесимметричном потоке несжимаемой жидкости. В последнем случае тело может вращаться с постоянной угловой скоростью  $\omega$  вокруг оси потока.

П л о с к а я   з а д а ч а   о   нахождении стационарного режима оплавления в окрестности критической точки твердого теплопроводящего тела, занимающего полупространство ( $y < 0$ ), в потоке несжимаемой жидкости сводится к совместному решению нестационарных уравнений Навье — Стокса и притока тепла для газа около плавящегося тела

$$\frac{dv}{dt} = -\frac{1}{\rho} \text{grad } p + \nu \Delta \mathbf{v}, \quad \text{div } \mathbf{v} = 0, \quad \frac{dT}{dt} = \chi \Delta T \quad (1)$$

$$(y_0(t) < y < \infty, \quad -\infty < t, \quad -\infty < x < \infty),$$

нестационарных уравнений Навье — Стокса и притока тепла в пленке расплава

$$\frac{dv_1}{dt} = -\frac{1}{\rho_1} \text{grad } p_1 + \nu_1 \Delta \mathbf{v}_1, \quad \text{div } \mathbf{v}_1 = 0, \quad \frac{dT_1}{dt} = \chi_1 \Delta T_1 \quad (2)$$

$$(y_1(t) < y < y_0(t), \quad -\infty < t, \quad -\infty < x < \infty)$$

и уравнения теплопроводности в твердом теле

$$\partial T_2 / \partial t = \chi_2 \Delta T_2 \quad (-\infty < y < y_1(t), \quad -\infty < t, \quad -\infty < x < \infty) \quad (3)$$

со следующими дополнительными условиями:

1) на бесконечности в жидкости и в теле

$$\lim_{y \rightarrow \infty} u = \beta x, \quad \lim_{y \rightarrow \infty} T = T_\infty, \quad \lim_{y \rightarrow -\infty} T_2 = T_\infty; \quad (4)$$

2) на контактной поверхности разрыва жидкость — расплав <sup>(3)</sup>  
 $y = y_0(t) \quad (-\infty < t, \quad -\infty < x < \infty)$

$$D_0 = v = v_1, \quad u = u_1, \quad \mu \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \mu_1 \left( \frac{\partial u_1}{\partial y} + \frac{\partial u_1}{\partial x} \right), \quad (5)$$

$$-p + 2\mu \frac{\partial v}{\partial y} = -p_1 + 2\mu_1 \frac{\partial v_1}{\partial y}, \quad T = T_1, \quad \lambda \frac{\partial T}{\partial y} = \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y};$$



3) на поверхности плавления  $y = y_1(t)$  ( $-\infty < t$ ,  $-\infty < x < \infty$ )

$$\rho_1(D_1 - v_1) = \rho_2 D_1, \quad u_1 = 0, \quad T_1 = T_2 = T_n, \quad \lambda_2 \frac{\partial T_2}{\partial y} - \lambda_1 \frac{\partial T_1}{\partial y} = \rho_2 D_1 \delta. \quad (6)$$

Здесь величины без индекса относятся к жидкости, индекс 1 — к пленке расплава, индекс 2 — к твердому телу;  $\mathbf{v} = u\mathbf{i} + v\mathbf{j}$  — вектор абсолютной скорости;  $p$  — давление;  $\rho$  — плотность;  $T$  — температура;  $\mu$  и  $\nu$  — соответственно коэффициенты абсолютной и кинематической вязкости;  $\lambda$  и  $\chi$  — соответственно коэффициенты теплопроводности и температуропроводности;  $D_0$  и  $D_1$  — нормальные к поверхности скорости перемещения соответственно контактной поверхности и поверхности плавления;  $T_\infty$  и  $T_{-\infty}$  — заданные постоянные температуры;  $T_n$  — температура плавления;  $\delta$  — скрытая теплота плавления единицы массы тела. При записи последнего уравнения условий (6) мы пренебрегли работой сил давления и кинетической энергией расплава, так как эти члены пренебрежимо малы по сравнению с тепловыми потоками и скрытой теплотой плавления. Если считать, что  $\rho_1 = \rho_2$ , то последнее соотношение из условий (6) будет точным, так как в этом случае  $v_1 = 0$ .

Так как в дальнейшем будем искать стационарный режим оплавления, то начальные условия не выставляем (задача без начальных условий).

Исходя из вида краевых условий (4) и учитывая, что решение, дающее стационарный режим оплавления, должно быть решением типа равномерно распространяющихся волн, будем искать решение сформулированной выше задачи в виде:

для жидкости ( $0 < \eta < \infty$ )

$$u = \beta x \varphi'(\eta), \quad v = -\sqrt{\beta \nu} [\varphi(\eta) + \alpha], \quad p = p_0 - \frac{\rho \beta^2}{2} \left[ x^2 + \frac{\nu}{\beta} \varphi^2(\eta) \right] - \beta \mu \varphi'(\eta),$$

$$T = T_n + \Delta T \theta(\eta), \quad \alpha = \frac{a}{\sqrt{\beta \nu}}, \quad \Delta T = T_\infty - T_n, \quad \eta = \left( \frac{\beta}{\nu} \right)^{1/2} (y + at); \quad (7)$$

для пленки расплава ( $-\eta^* < \eta_1 < 0$ )

$$u_1 = \beta_1 x \varphi'_1(\eta_1), \quad v_1 = -\sqrt{\beta_1 \nu_1} [\varphi_1(\eta_1) + \alpha_1],$$

$$p_0 = p_{01} - \frac{\rho_1 \beta_1^2}{2} \left[ x^2 + \frac{\nu_1}{\beta_1} \varphi_1^2(\eta_1) \right] - \beta_1 \mu_1 \varphi'_1(\eta_1), \quad (8)$$

$$T_1 = T_n + \Delta T \theta_1(\eta_1), \quad \alpha_1 = \frac{a}{\sqrt{\beta_1 \nu_1}}, \quad \eta_1 = \left( \frac{\beta_1}{\nu_1} \right)^{1/2} (y + at);$$

для тела ( $-\infty < \eta_1 < -\eta^*$ )

$$T_2 = T_n - \Delta T \theta_2(\eta_1). \quad (9)$$

Законы движения контактной поверхности и фронта волны плавления для стационарного режима оплавления будут

$$y_0(t) = -at, \quad y_1(t) = -at - s, \quad D_0 = D_1 = -a, \quad \eta^* = s \sqrt{\beta_1 / \nu_1}. \quad (10)$$

Здесь функции  $\varphi(\eta)$ ,  $\varphi_1(\eta_1)$ ,  $\theta(\eta)$ ,  $\theta_1(\eta_1)$ ,  $\theta_2(\eta_1)$  и константа  $a$  (скорость перемещения фронта плавления и контактной поверхности),  $\eta^* = s \sqrt{\beta_1 / \nu_1}$  (безразмерное расстояние между этими поверхностями),  $\beta_1$ ,  $\rho_{01}$  должны находиться в процессе решения задачи. Для этого подставим выражения (7)–(10) для искомых величин в уравнения (1)–(3) и условия (4)–(6). Опуская простые выкладки, получим следующую нелинейную краевую задачу для определения 5 функций  $\varphi$ ,  $\varphi_1$ ,  $\theta$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и 4 параметров  $\alpha_1 = a / \sqrt{\beta_1 \nu_1}$ ,  $s \sqrt{\beta_1 / \nu_1}$ ,  $\beta_1$  и  $\rho_{01}$ :

$$\varphi''' + 1 = \varphi'^2 - \varphi \varphi'', \quad \varphi_1''' + 1 = \varphi_1'^2 - \varphi_1 \varphi_1'', \quad (11)$$

$$\begin{aligned}\varphi'(\infty) = 1, \quad \varphi(0) = \varphi_1(0) = 0, \quad \varphi'(0) = r_1^{1/2} \varphi'_1(0), \\ \varphi''(0) = r_1^{1/2} m^{-1/2} \varphi''_1(0), \quad \varphi'_1(-\eta^*) = 0;\end{aligned}\quad (12)$$

$$\theta'' + \sigma \varphi \theta' = 0, \quad \theta'_1 + \sigma_1 \varphi_1 \theta'_1 = 0, \quad \theta''_2 = \sigma_2 \alpha_1 \theta'_2; \quad (13)$$

$$\begin{aligned}\theta(\infty) = 1, \quad \theta(0) = \theta_1(0), \quad l_1 \theta'(0) = n^{1/2} r_1^{1/2} \theta'_1(0), \\ \theta_1(-\eta^*) = \theta_2(-\eta^*) = 0, \quad \theta_2(-\infty) = k;\end{aligned}\quad (14)$$

$$r_2 \varphi_1(-\eta^*) = -\alpha_1, \quad \theta'_2(-\eta^*) + l_2 \theta'_1(-\eta^*) = -r_2 \bar{\Delta} \varphi_1(-\eta^*); \quad (15)$$

$$\beta_1 = \beta r_1^{1/2}, \quad p_{01} = p_0 + \beta \varphi'(0) (\mu - \mu_1). \quad (16)$$

Здесь введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned}\sigma = \frac{\nu}{\chi}, \quad \sigma_1 = \frac{\nu_1}{\chi_1}, \quad \sigma_2 = \frac{\nu_1}{\chi_2}, \quad r_1 = \frac{\rho}{\rho_1}, \quad r_2 = \frac{\rho_1}{\rho_2}, \quad l_1 = \frac{\lambda}{\lambda_1}, \quad l_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \\ m = \frac{\mu}{\mu_1}, \quad n = \frac{\nu}{\nu_1}, \quad k = \frac{T_{\Pi} - T_{-\infty}}{T_{\infty} - T_{\Pi}}, \quad \bar{\Delta} = \frac{\rho_2 \delta \nu_1}{\lambda_2 (T_{\infty} - T_{\Pi})}.\end{aligned}\quad (17)$$

Система уравнений (11) и (13) представляет собой нелинейную систему обыкновенных дифференциальных уравнений 12-го порядка с 12 краевыми условиями (12) и (14). Из 2 последних уравнений (15) должны определяться 2 параметра  $\alpha_1$  и  $\eta^*$ . Поэтому можно ожидать, что решение задачи (11)–(15), а следовательно, и задачи (1)–(6) определится однозначно.

Осесимметричная задача об оплавлении твердого тела, занимающего полупространство и вращающегося с постоянной угловой скоростью  $\omega$  вокруг оси набегающего потока несжимаемой жидкости, допускает точное решение для стационарного режима оплавления в виде: для газа ( $0 < \zeta < \infty$ )

$$\begin{aligned}v_r = \beta r \varphi'(\zeta), \quad v_z = -\sqrt{\beta \nu} [2\varphi(\zeta) + \alpha], \quad v_{\theta} = \beta r g(\zeta), \\ p = p_0 - \frac{\rho \beta^2}{2} \left[ r^2 + 4 \frac{\nu}{\beta} \varphi^2(\zeta) \right] - 2\mu \beta \varphi'(\zeta), \quad T = T_{\Pi} + \Delta T \theta(\zeta), \\ \zeta = \left( \frac{\beta}{\nu} \right)^{1/2} (z + at);\end{aligned}\quad (18)$$

для пленки расплава ( $-\zeta^* < \zeta < 0$ )

$$\begin{aligned}v_{r1} = \beta_1 r \varphi'_1(\zeta_1), \quad v_{z1} = -\sqrt{\beta_1 \nu_1} [2\varphi_1(\zeta_1) + \alpha_1], \quad v_{\theta 1} = \omega r g_1(\zeta_1), \\ p_1 = p_{01} - \frac{\rho_1 \beta_1^2}{2} \left[ r^2 + 4 \frac{\nu_1}{\beta_1} \varphi_1^2(\zeta_1) \right] - 2\mu_1 \beta_1 \varphi'_1(\zeta_1), \\ T_1 = T_{\Pi} + \Delta T \theta_1(\zeta_1), \quad \zeta_1 = \left( \frac{\beta_1}{\nu_1} \right) (z + at);\end{aligned}\quad (19)$$

для тела ( $-\infty < \zeta_1 < -\zeta_1^*$ )

$$T_2 = T_{\Pi} - \Delta T \theta_2(\zeta_1). \quad (20)$$

Законы движения контактной поверхности и фронта волны плавления для стационарного режима оплавления будут

$$z_0(t) = -at, \quad z_1(t) = -at - s, \quad D_0 = D_1 = -a. \quad (21)$$

Здесь  $\mathbf{v} = v_r \mathbf{i} + v_{\theta} \mathbf{j} + v_z \mathbf{k}$  — вектор абсолютной скорости;  $r$  — радиальная координата;  $z$  — осевая координата; параметры  $\beta_1, p_{01}, a, \zeta^* = s \sqrt{\beta_1 / \nu_1}$  —

неизвестные; остальные обозначения совпадают с обозначениями плоской задачи. Подставляя решение (18)–(21) в уравнения (1)–(3) и условия (4)–(6), записанные в цилиндрической системе координат, получим для определения 7 функций  $\varphi$ ,  $\varphi_1$ ,  $g$ ,  $g_1$ ,  $\theta$ ,  $\theta_1$ ,  $\theta_2$  и 4 параметров  $\alpha_1$ ,  $\zeta^* = s \sqrt{\beta_1/\nu_1}$ ,  $\beta_1$  и  $p_{01}$  нелинейную краевую задачу

$$\varphi''' + 1 = \varphi'^2 - 2\varphi\varphi'' - g^2, \quad \varphi_1''' + 1 = \varphi_1'^2 - 2\varphi_1\varphi_1'' - \Omega^2 g_1^2, \quad \Omega = \omega/\beta_1; \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \varphi'(\infty) = 1, \quad \varphi(0) = \varphi_1(0) = 0, \quad \varphi'(0) = r_1'^2 \varphi_1'(0), \\ \varphi''(0) = r_1'^{3/2} m^{-1/2} \varphi_1''(0), \quad \varphi_1'(-\eta^*) = 0; \end{aligned} \quad (23)$$

$$g'' + 2\varphi g' - 2\varphi g = 0, \quad g_1'' + 2\varphi_1 g_1' - 2\varphi_1 g_1 = 0; \quad (24)$$

$$g(\infty) = 0, \quad g(0) = \Omega r_1'^{1/2} g_1(0), \quad g'(0) = \Omega r_1'^{1/2} m^{-1/2} g_1'(0), \quad g_1(-\zeta^*) = 1; \quad (25)$$

$$\theta'' + 2\sigma\varphi\theta' = 0, \quad \theta_1'' + 2\sigma_1\varphi_1\theta_1' = 0, \quad \theta_2'' = \sigma_2\alpha_1\theta_2'; \quad (26)$$

$$\begin{aligned} \theta(\infty) = 1, \quad \theta(0) = \theta_1(0), \quad l_1\theta'(0) = n^{1/2}r_1'^{1/4}\theta_1'(0), \\ \theta_1(-\zeta^*) = \theta_2(-\zeta^*) = 0, \quad \theta_2(-\infty) = k; \end{aligned} \quad (27)$$

$$2r_2\varphi_1(-\zeta^*) = -\alpha_1, \quad \theta_2'(-\zeta^*) + l_2\theta_1'(-\zeta^*) = -2r_2\bar{\Delta}\varphi_1(-\zeta^*); \quad (28)$$

$$\beta_1 = \beta r_1'^{1/2}, \quad p_{01} = p_0 + 2\beta\varphi'(0)(\mu - \mu_1), \quad \Omega = \frac{\omega}{\beta_1} = \frac{\omega}{\beta} r_1'^{-1/2}. \quad (29)$$

Обозначения безразмерных параметров в этой задаче совпадают с обозначениями (17) в плоской задаче. Система уравнений (22), (24) и (26) представляет собой нелинейную систему обыкновенных дифференциальных уравнений 16-го порядка с 16 краевыми условиями (23), (25) и (27). Из 2 последних уравнений (28) должны определяться 2 параметра  $\alpha_1$  и  $\zeta^*$ . Поэтому можно ожидать, что решение задачи (22) — (28) определится однозначно.

Фактическое построение решений краевых задач (11) — (15) и (22) — (28) может быть выполнено численно или приближенно, путем разложения решения в ряд по параметру  $r_1'^{1/2}$ , который для металлических тел, плавящихся в потоке воздуха, имеет порядок  $10^{-2}$ . Заметим, что общее решение каждого из линейных уравнений (13) и (26) выписывается в квадратурах. Построенное точное решение легко обобщается на случай сжимаемого газа с переменными коэффициентами вязкости и теплопроводности как в газе, так и в пленке расплава. Можно учесть также зависимость коэффициента теплопроводности тела от температуры (4).

Поступило  
10 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> О. Н. Кастелин, Е. А. Митькина, А. С. Предводителев, Изв. АН СССР, сер. Энергетика и автоматика, № 2 (1959). <sup>2</sup> Н. Ф. Горбань, Л. Н. Бронский, Инж.-физ. журн., 2, № 7 (1959). <sup>3</sup> Л. И. Седов, Плоские задачи гидродинамики и аэродинамики, М., 1950. <sup>4</sup> Г. А. Тирский, ДАН, 125, № 2 (1959).

Ф. И. ФРАНКЛЬ

**О СУЩЕСТВОВАНИИ СЛАБОГО РЕШЕНИЯ ПРЯМОЙ ЗАДАЧИ  
ТЕОРИИ ОБТЕКАНИЯ ПРОФИЛЯ ЗВУКОВЫМ ПОТОКОМ  
В ПЕРВОМ ПРИБЛИЖЕНИИ**

(Представлено академиком И. Г. Петровским 28 XII 1959)

Автор методом годографа построил пример симметричного обтекания симметричного профиля установившимся потоком со скоростью звука в бесконечности <sup>(1)</sup>. Пример был построен как для газа Трикоми, так и для газа Чаплыгина. Решенная задача носит характер о б р а т н о й з а д а ч и, поскольку обтекаемый профиль находится задним числом.

Первая п р я м а я задача обтекания профиля звуковым потоком была решена в независимых работах Л. В. Овсянникова <sup>(2)</sup> и Гудерлея — Йосихары <sup>(3)</sup> — это задача обтекания симметричного четырехугольного профиля для газа Трикоми. Оказалось, что эта проблема приводится к задаче Трикоми и, следовательно, решается единственным образом.

В настоящей работе решается задача обтекания гладкого профиля методом годографа, аналогично тому как нами решалась задача трансзвукового течения в сопле Лавалья с гладкими стенками <sup>(4, 5)</sup>. Рассматривается случай, близкий к случаю симметричного обтекания симметричного профиля, и задача путем линеаризации краевых условий решается в первом приближении. Доказывается существование слабого решения задачи в том смысле, в котором этот термин употребляется в работе <sup>(4)</sup>.

Единственность решения задачи, так же как и в задаче сопла с гладкими стенками, в данном первом приближении пока не удалось доказать: в решение входит один неопределенный параметр. Вопрос о возможности однозначного определения этого параметра при строгом решении задачи остается пока открытым. Вопреки гипотезе, выдвинутой автором в работах <sup>(4, 5)</sup>, некоторые теоретические и экспериментальные результаты говорят в пользу единственности как в случае трансзвукового течения в сопле <sup>(6)</sup>, так и в случае обтекания гладкого профиля сверхзвуковым потоком с отсоединенной ударной волной <sup>(7)</sup>, который при  $M_\infty \rightarrow 1$  переходит в случай, рассмотренный нами. Дискуссия этого вопроса дается в конце статьи.

Функция тока примера, построенного автором <sup>(1)</sup>, соответствует закругленной передней кромке. Обозначим эту функцию тока через  $\Psi$ . Обтекаемый профиль  $L$  дается уравнением

$$\Psi = 0, \quad (1)$$

причем нужно для верхней и нижней сторон профиля взять соответственно те ветви этой кривой, которые в точке  $u = v = 0$  плоскости годографа соприкасаются с полупрямыми  $\theta = \pm \pi/2$ .

Функция  $\Psi$  в окрестности начала координат плоскости представляется в виде

$$\Psi = \rho^{-5/2} f_0\left(\frac{\theta}{\rho}\right) + \rho^{-1} f_1\left(\frac{\theta}{\rho}\right) + \rho^{-1/2} f_2\left(\frac{\theta}{\rho}\right) + \rho^{1/2} f_3\left(\frac{\theta}{\rho}\right) + \delta \Psi, \quad (2)$$



где

$$\rho = \sqrt{\theta^2 + \frac{4}{9}\eta^3}, \quad f_0\left(\frac{\theta}{\rho}\right) = \left(1 - \frac{\theta}{\rho}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{3} + \frac{\theta}{\rho}\right) - \left(1 + \frac{\theta}{\rho}\right)^{1/3} \left(\frac{1}{3} - \frac{\theta}{\rho}\right). \quad (2a)$$

Первые четыре слагаемых в правой части регулярны на характеристиках  $\rho^2 = 0$ , за исключением самого начала координат. Остаточный член  $\delta\Psi$  вместе с его производными по характеристическим координатам  $\partial\delta\Psi/\partial\lambda$ ,  $\partial\delta\Psi/\partial\mu$  ( $\lambda = \theta - 2/3(-\eta)^{3/2}$ ,  $\mu = \theta + 2/3(-\eta)^{3/2}$ ) при  $\rho^2 = 0$  остается конечным на этих характеристиках, включая начало координат.

В настоящее время еще не проверено, удовлетворяет ли линия  $\bar{L}$  в области  $\eta \leq 0$ ,  $\rho^2 \geq 0$  неравенству

$$-(-\eta)^{-1/2} < \frac{d\eta}{d\theta} < (-\eta)^{-1/2}. \quad (3)$$

Если это не так, то зададим вместо  $\bar{L}$  другую кривую  $L_0$ , симметричную относительно оси  $\theta$  и удовлетворяющую этому условию, с  $\theta \rightarrow \pm \pi/2$  при  $\eta \rightarrow +\infty$ , и заменим  $\Psi$  другим решением:

$$\phi_0 = \Psi + \delta\phi_0, \quad (4)$$

где  $\delta\phi_0$  — решение, в худшем случае слабое \* в смысле К. С. Моравец<sup>(8)</sup> уравнения С. А. Чаплыгина

$$K\delta\phi_{0\theta\theta} + \delta\phi_{0\sigma\sigma} = 0 \quad (5)$$

с краевым условием

$$\delta\phi_0 = -\Psi \quad \text{на } L_0, \quad (6)$$

где величины, соответствующие производным  $\delta\phi_{0\theta}$ ,  $\delta\phi_{0\sigma}$ , должны принадлежать к некоторому обобщенному гильбертову пространству.

Применим к функции тока  $\Psi$  касательное преобразование, т. е. находим

$$\Omega = \Psi - \frac{\sigma}{\sigma_0} (uY - vX), \quad (7)$$

где  $u = w \cos \theta$ ;  $v = w \sin \theta$ ;  $\sigma = \sigma_0 \left(1 - \frac{w^2}{w_m^2}\right)^{\frac{1}{\kappa-1}}$  — плотность \*\*, соответствующая скорости  $w$ ;  $X, Y$  — декартовы координаты в физической плоскости, соответствующие функции тока  $\Psi$ .

В окрестности начала координат плоскости  $(\theta, \eta)$  имеем

$$\Omega = -\left(\frac{3}{2}\right)^{1/3} (\kappa + 1)^{1/3} \rho^{-1/3} \left[ \left(1 + \frac{\theta}{\rho}\right)^{2/3} - \left(1 - \frac{\theta}{\rho}\right)^{2/3} \right] + o(1). \quad (8)$$

Перейдем теперь к другому, произвольному профилю  $L$ , который отстоит от профиля  $L_0$  в направлении нормали (считая положительное направление справа налево, глядя вниз по течению) на малое расстояние  $\delta n(s)$ , где  $s$  — произвольный параметр, меняющийся вдоль профиля  $L_0$ ; при этом варьированный профиль  $L$ , как и  $L_0$ , не должен иметь угловых точек. Тогда краевое условие для вариации \*\*\*  $\delta\omega = \omega - \omega_0$  на  $L_0$  есть (см. <sup>(10, 11)</sup>)

$$\delta\omega = -\frac{\sigma}{\sigma_0} \omega \delta n \quad (9)$$

(с точностью до ошибки второго порядка малости).

\* Вопрос о том, когда такие слабые решения являются сильными и когда строгими, исследован частично в работе К. О. Фридриха<sup>(9)</sup>.

\*\* Мы употребляем здесь для плотности букву  $\sigma$  вместо общеупотребительного  $\rho$ , поскольку  $\rho$  у нас означает  $\sqrt{\theta^2 + \frac{4}{9}\eta^3}$ .

\*\*\* Функции  $\omega$ ,  $\omega_0$  получаются из  $\psi$ ,  $\psi_0$  так же, как  $\Omega$  из  $\Psi$  (см. формулу (7)).

Функция  $\delta\omega$  должна иметь вид

$$\delta\omega = \varepsilon\Omega_j' + \delta\omega', \quad (10)$$

где функция  $\delta\omega'$  определена в области плоскости  $(\theta, \eta)$ , ограниченной кривой  $L_0$  и характеристиками  $\rho^2 = 0$  (см. рис. 1).

Таким образом, имеем для  $\delta\omega'$  краевое условие

$$\delta\omega' = -\frac{\sigma}{\rho_0} \omega \delta n - \varepsilon\Omega. \quad (11)$$

Функция  $\delta\omega'$  удовлетворяет уравнению

$$-\delta\omega_{\theta\theta} + \frac{\partial}{\partial \hat{\sigma}} \left( \frac{1}{\hat{K}} \frac{\partial \delta\omega'}{\partial \hat{\sigma}} \right) = 0, \quad (12)$$

где  $\hat{\sigma}$ ,  $\hat{K}$  — функции модуля скорости, введенные автором в работе (4).

Краевая задача (11) для уравнения (12), как показано в работе (4), имеет, по крайней мере, слабое решение\*. Как показала К. С. Моравец (12), это решение является единственным решением в собственном смысле слова, если оно является строгим решением (с некоторыми добавочными условиями в особых точках).

Однако мы видели, что наше решение

$$\omega = \omega_0 + \varepsilon\Omega + \delta\omega'(\theta, \eta; \varepsilon) \quad (13)$$

содержит неопределенный малый параметр  $\varepsilon$ .

Остановимся еще вкратце на задаче обтекания гладкого профиля с отсоединенной ударной волной, качественно близкой к задаче, рассмотренной выше.

При формулировке этой краевой задачи в плоскости годографа все изменение по сравнению с предыдущей задачей заключается в том, что вместо характера особенности в начале координат плоскости  $(\theta, \eta)$  нужно задать условия на годографе головной волны.

Для исходного течения с функцией тока  $\phi_0$  имеем (см. (13)):

$$d\phi_0 = \frac{\sigma_0}{\sigma_\infty} \operatorname{ctg} \gamma d\psi_0, \quad (14)$$

где  $\gamma$  — местный угол наклона головной волны и  $\sigma_\infty$  — плотность в набегающем потоке. Для вариации преобразованной функции тока  $\delta\omega$  имеем там же

$$d\delta\phi = \frac{\sigma_0}{\sigma_\infty} \operatorname{ctg} \gamma d\delta\psi, \quad (15)$$

где

$$\delta\psi = \delta\omega - \frac{\omega \delta\omega}{1 - M^2}, \quad (16)$$

$$\delta\phi = \frac{\sigma_0}{\sigma} \delta\omega_\theta + \int \left( \frac{\sigma_0 \omega}{\sigma (1 - M^2)} \delta\omega_\omega d\theta - \frac{\sigma_0}{\sigma \omega} \delta\omega_\theta d\omega \right). \quad (17)$$

Краевое условие (15) является относительно  $\delta\omega$  дифференциальным соотношением второго порядка. Поэтому следует ожидать, что решение зависит от двух параметров. Решение задачи могло бы оказаться един-

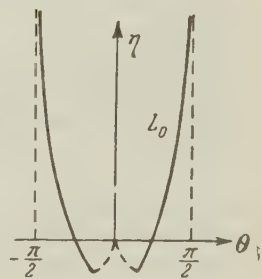


Рис. 1

\* В этих решениях величины, соответствующие производным  $\delta\omega'_\theta$ ,  $\delta\omega'_\sigma$ , должны принадлежать к некоторому заданному обобщенному гильбертову пространству.

ственным, если требование

$$\lim_{w \rightarrow a^*} \frac{1}{1 - M^2} \frac{\partial \delta \omega}{\partial w} \neq \infty \quad (18)$$

в точках пересечения линии  $L_0$  со звуковой линией привело бы к двум нетождественным и независимым уравнениям для определения указанных параметров \*. Это возможно, поскольку из (9), (18) вытекает

$$\lim_{w \rightarrow a^*} \frac{\partial \delta \omega}{\partial \theta} = - \lim_{w \rightarrow a^*} \frac{d}{d\theta} \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \omega \delta n \right), \quad (19)$$

где полная производная в правой части берется вдоль линии  $L_0$ .

Если условие (18) заменить более жестким условием (18а), требующим ограниченности и непрерывности всех вторых производных функции  $\delta \omega$  в окрестности указанных точек, то в них сверх (19) получим уравнение

$$\frac{\partial^2 \delta \omega}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2 \delta \omega}{\partial w^2} \left( \frac{dw}{d\theta} \right)^2 = - \frac{d^2}{d\theta^2} \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \omega \delta n \right). \quad (19a)$$

Но в случае обтекания гладкого профиля со скоростью звука в нашем распоряжении имеется только один параметр  $\epsilon$ . Поэтому указанные два уравнения могли бы быть выполнены не при любом угле атаки (например, для симметричного профиля при нулевом угле атаки, но не при малых углах атаки, отличных от нуля).

В теории сопла Лаваля нужно было бы выполнить условия (18) не только в точках пересечения звуковой линии с годографами стенок неварьированного сопла, но и в центре течения, т. е. мы имели бы 3 уравнения, в то время как в этом случае в нашем распоряжении только 2 параметра (расход и угол наклона скорости в центре течения). Это означало бы, что трансзвуковое стационарное и безударное течение не всегда возможно, но, по-видимому, является единственным в тех случаях, когда оно возможно, например, в случае симметричного сопла.

Кабардино-Балкарский  
государственный университет

Поступило  
24 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Ф. И. Франкль, ДАН, 57, № 7 (1947); Уч. зап. МГУ, в. 154, Механика, 4 (1951). <sup>2</sup> Л. В. Овсянников, Тр. Ленинградск. ВВИА, в. 33, 25 (1950). <sup>3</sup> G. Guderley, L. Yoshihaga, J. Aeronaut. Sci., 17, № 11 (1950); Механика, Сборн. сокр. пер., в. 3, 1951. <sup>4</sup> Ф. И. Франкль, Изв. высш. учебн. завед., Математика, № 6, 192 (1959). <sup>5</sup> Ф. И. Франкль, Уч. зап. Кабардино-Балкарск. гос. унив., в. 3, 35 (1959); в. 3, 79 (1959). <sup>6</sup> Th. Meyer, Über zweidimensionale Bewegungsvorgänge in einem Gas, Dissert., Göttingen, Berlin, 1908, S. 35ff. <sup>7</sup> О. М. Белоцерковский, Прикл. матем. и мех., 22, 206 (1958). <sup>8</sup> С. С. Моравetz, Comm. Pure and Appl. Math., 11, 315 (1958). <sup>9</sup> К. О. Friedrichs, Comm. Pure and Appl. Math., 11, 333 (1958). <sup>10</sup> Ф. И. Франкль, Прикл. матем. и мех., 23, в. 4, 776 (1959). <sup>11</sup> А. А. Никольский, Сборн. теоретических работ ЦАГИ по аэродинамике, 1957. <sup>12</sup> С. С. Моравetz, Comm. Pure and Appl. Math., 9, 45 (1956). <sup>13</sup> Ф. И. Франкль, Изв. АН СССР, сер. матем., 9, 121 (1945).

\* В приближенной теории О. М. Белоцерковского (<sup>7</sup>) единственность решения получается благодаря условиям именно в этих точках.

Академик АН АзербССР Х. И. АМИРХАНОВ, Р. И. БАШИРОВ и Ю. Э. ЗАКИЕВ

ГАЛЬВАНОМАГНИТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В  $n$ -InSb В ИМПУЛЬСНЫХ МАГНИТНЫХ ПОЛЯХ

Классическая теория явлений переноса <sup>(1)</sup>, основанная на кинетическом уравнении Больцмана, в случае сильных магнитных полей приводит к следующим соотношениям для гальваномагнитных коэффициентов:

$$R = \frac{1}{nes}; \quad \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \perp = \beta; \quad \frac{\Delta\rho}{\rho_0} \parallel = 0, \quad (1)$$

где  $R$  — константа Холла;  $n$  — концентрация носителей;  $e$  — элементарный заряд;  $c$  — скорость света;  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \perp$  — поперечное магнетосопротивление;  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \parallel$  — продольное магнетосопротивление;  $\beta$  — постоянная, которая определяется механизмом рассеяния носителей. Эти формулы выведены в предположении униполярного полупроводника со сферическими изоэнергетическими поверхностями.

Однако классическая теория гальваномагнитных явлений не учитывает квантового характера движения электрона в магнитном поле. Поэтому при  $\hbar\omega_0 \gg kT$  и  $\omega_0\tau \gg 1$  классическое рассмотрение недействительно вследствие квантования энергетического спектра носителей в магнитном поле (здесь  $\hbar = h/2\pi$ ;  $h$  — постоянная Планка;  $k$  — постоянная Больцмана;  $\tau$  — время релаксации носителей;  $\omega_0 = eH/m^*c$  — циклотронная частота;  $m^*$  — эффективная масса носителя;  $H$  — магнитное поле). Учет квантования электронных орбит в магнитном поле изменяет кинетику гальваномагнитных явлений <sup>(2-5)</sup> и приводит к результатам, существенно отличным от результатов классической теории. В связи с этим представляет интерес провести экспериментальную проверку выводов квантовой теории гальваномагнитных явлений.

Квантовые эффекты в полупроводниках, так же как и в металлах, могут быть особенно значительны при низких температурах. Но в сильных магнитных полях, создаваемых импульсной техникой, в некоторых полупроводниках типа  $n$ -InSb квантовые эффекты могут проявляться даже при комнатных температурах и доминировать при температуре жидкого азота.

Гальваномагнитные явления в полупроводниках в импульсных магнитных полях мало изучены. Германий исследовался Факидовым и Завадским <sup>(6)</sup>, Фуртом и Ванеком <sup>(7)</sup>. Поперечное магнетосопротивление в  $n$ -InSb в магнитных полях до 100 кгаусс измеряли Буш и Люти <sup>(8)\*</sup>.

Ниже сообщаются результаты экспериментальных исследований эффекта Холла поперечного и продольного магнетосопротивления, проведенных на образцах антимонида индия электронного типа в импульсных магнитных полях напряженностью до 900 кгаусс. Была промерена зависимость эффектов как от магнитного поля, так и от температуры.

\* После того как настоящая работа была подготовлена к печати, мы получили возможность ознакомиться с работой <sup>(9)</sup>, в которой исследовано продольное магнетосопротивление в интервале температур 3,9 — 78° К в магнитных полях до 160 кгаусс.



Образцы для исследования вырезались из слитка InSb, очищенного многократной зонной перекристаллизацией, в направлении, перпендикулярном движению зоны. Размеры образцов были:  $1 \times 1 \times 5$  мм<sup>3</sup>, при измерениях в полях выше 400 кгаусс образцы по длине укорачивались до 3,5 мм. Все образцы проверялись на однородность. Потенциальные и токовые электроды подпаивались к образцу чистым индием либо приваривались разрядом конденсаторной батареи; в последнем случае для зондов использовалась платиновая проволока диаметром 0,03 мм. В обоих случаях выпрямление отсутствовало. Было также установлено, что результаты не зависят от плотности тока, проходящего через образец, вплоть до  $j = 10$  а/см<sup>2</sup>.

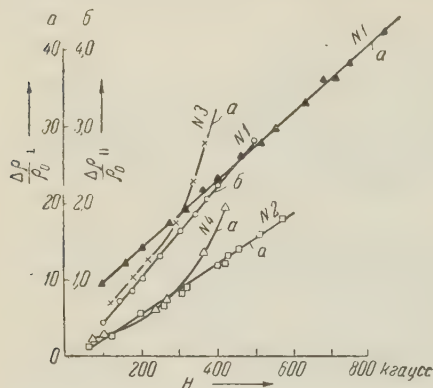


Рис. 1. Зависимость поперечного (а) и продольного (б) магнетосопротивления от напряженности магнитного поля для образцов n- и p-InSb.

импульсные магнитные поля получались и измерялись так же, как и в других работах (<sup>10-13</sup>). Неоднородность поля в объеме, где находился образец, при  $H$  до 400 кгаусс колебалась в пределах до 1%, при более высоких полях неоднородность магнитного поля составляла 3%.

Степень чистоты исследованных образцов характеризуется такими данными: при  $T = 77^\circ \text{K}$  в InSb №1  $n = 6 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ , в InSb №2  $n = 1,0 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , в InSb №3  $n = 10^{16} \text{ см}^{-3}$ , в InSb №4  $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и в InSb №5  $n = 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Концентрация носителей определялась по измерениям эффекта Холла в постоянном магнитном поле при  $H = 5000$  гаусс. Были измерены: в образцах InSb №№ 1, 2, 3, 4 — зависимость поперечного магнетосопротивления от напряженности магнитного поля (рис. 1), в InSb №1 — продольное магнетосопротивление при различных магнитных полях (рис. 1), в InSb №4 — зависимость константы Холла от магнитного поля (рис. 2). Эти измерения проводились при  $T = 77^\circ \text{K}$ . Кроме того была измерена температурная зависимость поперечного магнетосопротивления в InSb №2 и продольного в InSb №1 при  $H = 340$  кгаусс (рис. 3).

Из приводимых графиков следует, что продольное магнетосопротивление в InSb №1 значительно и возрастает линейно с повышением магнитного поля. Зависимость поперечного магнетосопротивления от напряженности магнитного поля для образцов InSb №№ 1 и 2  $\frac{\Delta \rho}{\rho_0} \perp \sim H$  во всем интервале исследованных полей и для образцов InSb №№ 3 и 4  $\frac{\Delta \rho}{\rho_0} \perp \sim H^2$  при  $H > 250$  кгаусс. Константа Холла в образце №4 также быстро ра-

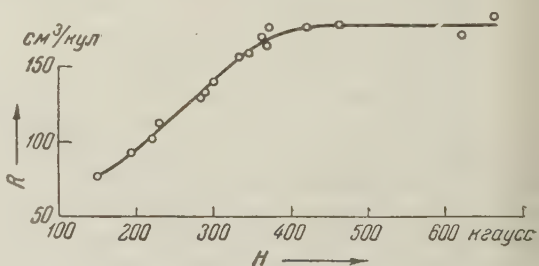


Рис. 2. Зависимость константы Холла от напряженности магнитного поля для образца InSb №4

ст с увеличением  $H$  и лишь при  $H > 400$  кгаусс начинает стремиться к насыщению. В образце InSb № 5 в пределах чувствительности нашей схемы не было обнаружено изменения сопротивления как в поперечном, так и в продольном магнитном полях.

Эти результаты совершенно необъяснимы с точки зрения классической теории гальваномагнитных явлений. Как следует из формул (1), постоянная Холла и поперечное магнетосопротивление не должны зависеть от величины магнитного поля, а продольное магнетосопротивление для изотропного полупроводника, каким, по-видимому, является  $n$ -InSb (<sup>14</sup>), должно отсутствовать.

Очевидно, что полученные зависимости  $\frac{\Delta \rho}{\rho_0}$  от  $H$  и  $R$  от  $H$  связаны с квантовым характером движения электрона в магнитном поле. Это подтверждается тем, что для образца InSb № 1 при  $77^\circ \text{K}$  и при  $H > 100$  кгаусс «квантовые» условия выполняются так:  $\hbar \omega_0 / kT > 13$  и  $\omega_0 \tau > 60$ .

Для невырожденного электронного газа в квантовом пределе Аргересом (<sup>4</sup>, <sup>5</sup>) выведены следующие формулы:

$$\frac{\rho_H}{\rho_0} \parallel = \frac{1}{3} \left( \frac{n_0}{n_H} \right) \left( \frac{\hbar \omega_0}{kT} \right),$$

$$\frac{\rho_H}{\rho_0} \perp = \frac{2}{3} \left( \frac{\hbar \omega_0}{kT} \right) \left( \frac{I_1(\gamma)}{I_1^2(\gamma) + I_2^2(\gamma)} \right). \quad (2)$$

Здесь  $n_0$ ,  $n_H$  — концентрация носителей без поля и при наличии магнитного поля соответственно;  $\rho_H$  — сопротивление в магнитном поле;

$$I_1(\gamma) = \frac{\gamma}{\pi^{1/2}} \int_0^\infty \frac{e^{-t} dt}{t + \gamma}; \quad I_2(\gamma) = \left( \frac{\gamma}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^\infty \frac{e^{-t} t^{1/2} dt}{t + \gamma}; \quad \gamma = \frac{1}{4} [kT \tau_0 (kT) / \hbar]^2.$$

Как видно из рис. 1, магнетосопротивление в InSb № 1 и 2 зависит от  $H$  так, как это следует из (2), причем поперечное магнетосопротивление на порядок больше, чем продольное, что указывает на сферичность энергетических поверхностей в  $n$ -InSb.

Для объяснения изменения  $\frac{\Delta \rho}{\rho_0}$  с  $H$  в InSb № 4 следует учесть, что концентрация электронов в этом образце при  $77^\circ \text{K}$   $n = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ , т. е. образец при этой температуре является вырожденным. В этом случае квантование существенно лишь при  $\hbar \omega_0 > E_0$ , где  $E_0$  — граничная энергия Ферми. Поскольку при вырождении  $E_0 > kT$  (для InSb № 4  $E_0 = 8kT$ ), то магнитные поля, при которых существенно квантование, должны быть более высокими. Для InSb № 4 при  $H > 300$  кгаусс  $\frac{\Delta \rho}{\rho_0} \perp \sim H^2$ , что и предсказывает теория (<sup>5</sup>) для вырожденного случая. Аналогичное явление имеет место и в InSb № 3. По мере увеличения  $E_0$  для выполнения условия  $\hbar \omega_0 > E_0$  требуются более высокие поля. Отсутствие поперечного и продольного магнетосопротивления у сильно вырожденного образца InSb № 5 объясняется тем, что квантовое условие  $\hbar \omega_0 / E \gg 1$  не выполняется. Таким образом, для этого образца осуществляется классический случай, и магнетосопротивление должно быть равно нулю.

Постоянная Холла для образца InSb № 4 быстро возрастает с ростом  $H$  до 400 кгаусс, а затем стремится к насыщению (рис. 2). Теоретические расчеты (<sup>3</sup>) приводят только к росту постоянной Холла с увеличением  $H$ .

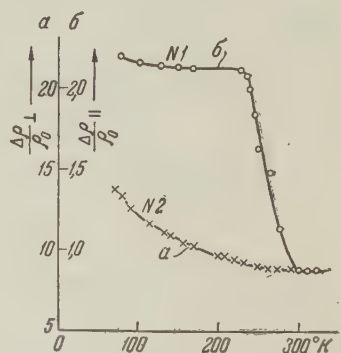


Рис. 3. Зависимость поперечного (а) и продольного (б) магнетосопротивления от температуры для образцов InSb № 2 и InSb № 1

Кривая температурной зависимости  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \perp$  для образца InSb № 2 (рис. 3) понижается с ростом температуры менее круто, чем следует из теории (<sup>5</sup>) в интервале 77—200° К  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \perp \sim T^{-0.4}$ . Продольное магнетосопротивление  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \parallel$  изменяется еще слабее до 250° К, а затем резко уменьшается.

Расхождения между теорией и экспериментом, которые наблюдают для зависимостей  $R$  от  $H$  и  $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$  от  $T$ , по-видимому, связаны с тем обстоятельством, что в области 77—200° К действуют два механизма рассеяния — решеточный и ионный, теория же разработана только для случая, когда действует лишь механизм рассеяния.

Приведенные в настоящей работе зависимости гальваномагнитных эффектов от магнитного поля наблюдались нами также на других веществах, в частности на электронных образцах HgTe и InAs.

В заключение авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Н. Б. Брандту за участие в обсуждении результатов.

Дагестанский филиал  
Академии наук СССР

Поступило  
4 III 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. Appel, Zs. Naturforsch., **9a**, 167 (1954). <sup>2</sup> S. Titeica, Ann. d. Phys., **2**, 129 (1935). <sup>3</sup> М. И. Клиггер, ЖЭТФ, **26**, 159 (1954). <sup>4</sup> P. N. Argyre, E. N. Adams, Phys. Rev., **104**, 900 (1956). <sup>5</sup> P. N. Argures, Phys. Rev., **10**, 1115 (1958). <sup>6</sup> И. Г. Факидов, Э. А. Завадский, ЖЭТФ, **34**, в. 4, 1036 (1958). <sup>7</sup> H. P. Furth, R. W. Waniek, Phys. Rev., **104**, 343 (1956). <sup>8</sup> G. Busch, R. Kerst, Helv. Phys. Acta, **30**, 471 (1957). <sup>9</sup> J. C. Haslett, W. E. Love, J. Phys. Chem. Solids, **8**, 518 (1959). <sup>10</sup> S. Foner, H. Kolm, Rev. Sci. Instr., **27**, 547 (1956). <sup>11</sup> H. P. Furth, M. A. Levine, R. W. Waniek, Rev. Sci. Instr., **28**, № 11, 949 (1957). <sup>12</sup> H. P. Furth, R. W. Waniek, Rev. Sci. Instr., **27**, 195 (1956). <sup>13</sup> В. П. Караси, Приборы и техника эксперимента, 1959. <sup>14</sup> H. P. P. Frederiks, W. R. Hosle, Phys. Rev., **108**, 1136 (1957).



Член-корреспондент АН СССР С. В. ВОНСОВСКИЙ, А. А. БЕРДЫШЕВ,  
Ю. А. ИЗЮМОВ, Б. В. КАРПЕНКО и Ю. Я. ПОЛЯК

## ОБ ОБМЕННОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ВНУТРЕННИХ И ВНЕШНИХ ЭЛЕКТРОНОВ В ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛАХ

1. Электронный энергетический спектр металлических кристаллов, построенных с участием элементов переходных и редкоземельных групп, обладает специфическими особенностями по сравнению с кристаллами элементов главных групп (щелочные металлы, Cu, Zn, Al и др.). Эти особенности обусловлены наличием спиново ненасыщенных недостроенных  $d$ - или  $f$ -слоев электронной оболочки атомов переходных элементов; они проявляются в первую очередь в том, что в электронном спектре, кроме фермиевской ветви со слабым (паулиевским) парамагнетизмом, появляется спиновая ветвь, ответственная за ферро- или антиферромагнетизм (<sup>1</sup>). В реальных кристаллах обе ветви принадлежат всей системе электронов в целом. Однако наши сведения о поведении этой системы пока недостаточны, и поэтому приходится пользоваться приближенной полуфеноменологической трактовкой. Совокупность опытных сведений о переходных металлах (рентгеноструктурные, нейтронографические, магнитные и т. д.) позволяет считать, что в этих веществах электронную плотность можно разбить на три части: на часть, локализованную у ядер, образующую с ними ионную решетку кристалла; на часть делокализованную, состоящую из бывших валентных электронов атомов, и, наконец, на промежуточную часть, в основном происходящую от электронов недостроенных слоев атомной оболочки, коллективизирующихся в кристалле лишь частично.

С первой частью связана нелокализованная скалярная плотность заряда  $\rho(\mathbf{r})$ , а спиновая (векторная) плотность  $\mathbf{s}(\mathbf{r})$  описывает практически локализованную промежуточную часть. Колебания этих плотностей и определяют упомянутые ветви электронного спектра. Такое разделение справедливо в первом приближении. Сильные взаимодействия между плотностями существенно искажают фермиевскую ветвь и лишают точной локализации спиновую. Однако из опыта известно, что энергетический параметр наиболее сильного из этих взаимодействий (электростатического  $s-d$ -обмена)  $I_0 \sim 10^{-14} - 10^{-13}$  эрг, тогда как энергия Ферми делокализованной системы  $\xi \sim 10^{-12} - 10^{-11}$  эрг. Поэтому  $I_0/\xi$  может служить малым безразмерным параметром, используя который гамильтониан системы можно представить в виде  $H = H_s + H_d + H_{sd}$ , где  $H_s$  относится к делокализованной системе электронов проводимости ( $s$ -электроны),  $H_d$  — к спин-системе ( $d$ -электроны) и  $H_{sd}$  — оператор  $s-d$ -обменного взаимодействия. Если ограничиться областью низких температур ( $T < \theta/4$ , где  $\theta$  — точка Кюри), то в  $H_d$  и  $H_{sd}$  можно перейти от спиновых операторов к бозе-операторам вторичного квантования  $b_\lambda$ . Тогда в пренебрежении релятивистскими взаимодействиями гамильтониан  $H$  примет вид \*

$$H = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k^{\sigma} a_{k\sigma}^{\dagger} a_{k\sigma} + \sum_{\lambda} \varepsilon_{\lambda} b_{\lambda}^{\dagger} b_{\lambda} + \left(\frac{2s}{N}\right)^{1/2} \sum_{k_1-k_2+\lambda=0} J(k_1 k_2) [a_{k_1(+)} a_{k_2(-)}^{\dagger} b_{\lambda}^{\dagger} + a_{k_2(-)}^{\dagger} a_{k_1(+)} b_{\lambda}] + \\ + \frac{1}{N} \sum_{k_2-k_1+\lambda_2-\lambda_1=0} J(k_1 k_2) b_{\lambda_1}^{\dagger} b_{\lambda_2} [a_{k_1(-)}^{\dagger} a_{k_2(-)} - a_{k_1(+)}^{\dagger} a_{k_2(+)}]; \quad (1)$$

\* Гамильтониан (1) впервые получен в работе (<sup>2</sup>) и в различных модификациях применялся авторами (<sup>3,4</sup>).



$N$  — число узлов в решетке;  $k$  и  $q$  — квинтимульсы ферми- и бозе-частиц изолированных систем  $s$ - и  $d$ -электронов  $\sigma = \pm 1/2$  — спиновое квантовое число ферми-частицы;  $a_{k\sigma}$  — ферми-операторы вторичного квантования;  $\varepsilon$  — суммарный спин  $d$ -оболочки. В энергию ферми-частиц  $\varepsilon_k^\sigma$  включен член, описывающий их подмагничивание вакуумом системы  $d$ -электронов  $(1, 2)$ :

$$\varepsilon_k^+ = E_k; \quad \varepsilon_k^- = E_k - 2sJ(kk); \quad \varepsilon_\lambda = J\lambda^2; \quad (2)$$

$E_k$  — обычная трансляционная энергия  $s$ -электрона.

2. В ранних работах по  $s-d$ -модели  $(2, 3)$  недиагональные члены в (1) (оператор  $H_{sd}$ ) рассматривались как причина переходов между нулевыми уровнями системы. В настоящей работе мы ставим более общую задачу — выяснить влияние этих членов на генезис обменной связи в системе  $d$ -электронов, т. е. на спектр этой системы и на спектр  $s$ -электронов. Впервые мысль о влиянии  $s-d$ -обмена на генезис  $d-d$ -связи высказана Зинером  $(5)$ . Позже Касуя  $(4)$  дал микроскопическую трактовку идеи Зинера. Несколько иную формулировку предложили двое из нас  $(6)$  и показали, что в рассуждения Касуя вкралась ошибка \*. Нам представляется целесообразным применить для исследования свойств системы электронов переходного металла метод запаздывающих и опережающих статистических функций Грина, развитый Н. Н. Боголюбовым и С. В. Тябликовым  $(7)$  \*\*.

Прежде всего необходимо вычислить функции распределения бозе- и ферми-частиц исследуемой системы:

$$n_\lambda = \langle b_\lambda^+ b_\lambda \rangle; \quad n_k^\sigma = \langle a_{k\sigma}^+ a_{k\sigma} \rangle, \quad (3)$$

где  $\langle \dots \rangle$  — символ статистического усреднения по каноническому ансамблю с гамильтонианом (1). Вводим функции Грина для бозе- и ферми-частиц:

$$D_\lambda(t-t') = \langle \langle b_\lambda(t) | b_\lambda^+(t') \rangle \rangle; \quad G_k^\sigma = \langle \langle a_{k\sigma}(t) | a_{k\sigma}^+(t') \rangle \rangle, \quad (4)$$

где  $b_\lambda(t)$  и  $a_{k\sigma}(t)$  — операторы из (1) в гайзенберговском представлении. В цепочке зацепляющихся уравнений для определения (4) появляются гриновские функции высокого порядка:

$$T_{k,k-\lambda,\lambda}(t-t') = \langle \langle a_{k(+)}(t) a_{k-\lambda(-)}^+(t) | b_\lambda^+(t') \rangle \rangle; \dots \quad (5)$$

Используя малый параметр  $I_0/\xi$ , можно ввести приближение типа

$$\langle \langle b_{\lambda_1} a_{k_1(-)}^+ a_{k_2(-)} | b_{\lambda_2}^+ \rangle \rangle = n_{k_1}^- \delta(k_1 - k_2) \langle \langle b_{\lambda_1} | b_{\lambda_2}^+ \rangle \rangle; \dots$$

Тогда бесконечную цепочку уравнений можно свести к конечной системе

$$\begin{aligned} i \frac{d}{dt} D_\lambda &= \delta(t-t') + (\varepsilon_\lambda + \Delta_0) D_\lambda + \left(\frac{2s}{N}\right)^{1/2} \sum_k J(k, k-\lambda) T_{k,k-\lambda,\lambda}, \\ i \frac{d}{dt} T_{k,k-\lambda,\lambda} &= \{\varepsilon_k^+ - \varepsilon_{k-\lambda}^- + (\mu-1)(J(k-\lambda, k-\lambda) - J(kk))\} T_{k,k-\lambda,\lambda} + \\ &\quad + \left(\frac{2s}{N}\right)^{1/2} J(k, k-\lambda) (n_{k-\lambda}^- - n_k^+) D_\lambda, \\ i \frac{d}{dt} G_k^\sigma &= \delta(t-t') + [\varepsilon_k^\sigma - 2\mu\sigma J(kk) - \xi] G_k^\sigma. \end{aligned} \quad (6)$$

Систему (6) решаем интегральным преобразованием Фурье; это дает

$$D_\lambda(E) = \frac{1}{2\pi} [E - \varepsilon_\lambda - \Delta_0 - P_\lambda(E)]^{-1}; \quad G_k^\sigma(E) = \frac{1}{2\pi} [E - \tilde{\varepsilon}_k^\sigma + \xi]^{-1}, \quad (7)$$

\* Эти рассуждения привели Касуя к неправильному выводу, что косвенное взаимодействие может привести к появлению антиферромагнетизма. На самом деле оно всегда благоприятствует ферромагнетизму (см. ниже).

\*\* Мы признательны Пу Фу-чо, С. В. Тябликову, Т. Шиклошу, а также Д. Н. Зубареву за любезную присылку препринтов их работ.

$$\tilde{\varepsilon}_k^\sigma = E - s(1 - 2\mu\sigma) J(kk); \quad \mu = 1 - \frac{1}{N} \sum_{\lambda} n_{\lambda}; \quad (8)$$

$$\Delta_0 = \frac{1}{N} \sum_k J(kk) (n_k^- - n_k^+); \quad (9)$$

$$P_{\lambda}(E) = \frac{2s}{N} \sum_k \frac{|J(k, k-\lambda)|^2 (n_{k-\lambda}^- - n_k^+)}{E - \tilde{\varepsilon}_k^+ + \tilde{\varepsilon}_{k-\lambda}^- + 2s(\mu - 1) J(k-\lambda, k-\lambda)}; \quad (10)$$

— относительная намагнитченность  $d$ -электронов. Согласно (7) функции (3) вычисляются при помощи спектрального представления

$$n_{\lambda} = \int_{-\infty}^{+\infty} J_{\lambda}(E) dE; \quad n_k^{\sigma} = \int_{-\infty}^{+\infty} J_{k\sigma}(E) dE,$$

где спектральные плотности определяются соотношениями ( $\varepsilon \rightarrow 0$ )

$$D_{\lambda}(E + i\varepsilon) - D_{\lambda}(E - i\varepsilon) = -i(e^{E/kT} - 1) J_{\lambda}(E),$$

$$G_k^{\sigma}(E + i\varepsilon) - G_k^{\sigma}(E - i\varepsilon) = -i(e^{(E-\varepsilon)/kT} + 1) J_{k\sigma}(E).$$

Пользуясь этим, находим

$$n_k^{\sigma} = \left[ \exp \frac{\tilde{\varepsilon}_k^{\sigma} - \xi}{kT} + 1 \right]^{-1}, \quad (11)$$

$$n_{\lambda} = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{dE}{e^{E/kT} - 1} \frac{\gamma_{\lambda}(E)}{[E - \varepsilon_{\lambda} - \Delta_0 - P_{\lambda}(E)]^2 + \gamma_{\lambda}^2(E)}, \quad (12)$$

где  $P(E)$  — главное значение интеграла (10), а

$$\gamma_{\lambda}(E) = 2\pi s \frac{1}{N} \sum_k |J(k, k-\lambda)|^2 (n_{k-\lambda}^- - n_k^+) \delta \{E - \tilde{\varepsilon}_k^+ + \tilde{\varepsilon}_{k-\lambda}^- + 2s(\mu - 1) J(k-\lambda, k-\lambda)\}. \quad (13)$$

В рассматриваемом приближении  $n_k^{\sigma}$  — ферми-функции распределения для  $s$ -электронов, энергия которых изменяется под воздействием  $s-d$ -связи;  $n_{\lambda}$  — суперпозиция бозе-возбуждений с «резонансной» интенсивностью и частотой затухания  $\gamma_{\lambda}(E)$ , совпадающей с выражением, полученным Туровым (8). При  $\gamma_{\lambda} \rightarrow 0$  резонансная функция  $E$  в (12) имеет острый максимум при  $E = \tilde{\varepsilon}_{\lambda}$ , где

$$\tilde{\varepsilon}_{\lambda} - \varepsilon_{\lambda} - P_{\lambda}(\tilde{\varepsilon}_{\lambda}) - \Delta_0 = 0, \quad (14)$$

и ее приближенно можно заменить  $\delta$ -функцией. Тогда вместо (12) получим обычную бозевскую функцию распределения с энергией  $\tilde{\varepsilon}_{\lambda}$ .

3. Уравнение (14) при  $\lambda = 0$  дает 2 корня для энергии спиновой волны

$$\tilde{\varepsilon}_k^{(1)} = 0; \quad \tilde{\varepsilon}_0^{(2)} = 2s(1 + \mu) I_0, \quad (15)$$

где  $\mu_s = \frac{1}{2sN} \sum_k (n_k^- - n_k^+)$  — относительная намагнитченность  $s$ -электронов;

$I_0$  — параметр  $s-d$ -обменной связи, приближенно принимаемый постоянным. Таким образом, одна из ветвей спектра при  $\lambda = 0$  имеет нулевую энергию; вторая имеет щель порядка  $I_0$ , как и аналогичные ветви в ферритах с двумя магнитными подрешетками. Эти результаты уже получены одним из нас (9) из решения уравнений движения намагнитченности.

Рассмотрим решение (14) при  $\lambda \neq 0$ . Учитывая, что  $E_k = E_{-k}$  при произвольном законе дисперсии, нетрудно убедиться, что  $\tilde{\varepsilon}_{\lambda}$  — четная

функция  $\lambda$ . Тогда для ветви спектра без щели можно использовать решение в виде  $\tilde{\epsilon}_\lambda = J^* \lambda^2$ . Выполняя интегрирование по  $k$  в (9) и (10), находим в приближении квадратичного закона дисперсии для (8), что несущественно для качественного результата,

$$\Delta_0 = 3sI_0^2 n_s / 2\xi;$$

$$P_\lambda(\tilde{\epsilon}_\lambda) = \frac{sI_0^2}{8\pi^2 A \lambda} \left\{ \frac{J^* \lambda^2 - 2sI_0}{A \lambda} (k_- - k_+) - \lambda (k_- + k_+) + f_-(\lambda) + f_+(\lambda) \right\}; \quad (16)$$

$$f_\pm(\lambda) = \left\{ k_\pm^2 - \frac{[(J^* - A)\lambda^2 - 2sI_0]^2}{4A^2 \lambda^2} \right\} \ln \frac{2sI_0 - 2Ak_\pm \lambda - (J^* \pm A)\lambda^2}{2sI_0 + 2Ak_\pm \lambda - (J^* \pm A)\lambda^2}.$$

Здесь  $A = \hbar^2 / 2m$ , а предельные импульсы «правых» и «левых»  $s$ -электронов определяются из равенств  $Ak_-^2 - 2sI_0 = Ak_+^2 = \xi$ ;  $n_s$  — число  $s$ -электронов на атом. Ограничиваясь квадратичным приближением по  $I_0 / \xi$ , получаем, используя соотношение  $\xi = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n_s)^{2/3}$ ,

$$P_\lambda(\tilde{\epsilon}_\lambda) = -\Delta_0 + \frac{sI_0^2 (A^2 + 3J^{*2})}{24\pi^2 A^2 \sqrt{\xi A}} \lambda^2. \quad (17)$$

Подставляя (18) в (14) и (10), окончательно находим

$$\tilde{\epsilon}_\lambda = J^* \lambda^2 = \left[ J + \frac{sI_0^2 (A^2 + 3J^2)}{24\pi^2 A^2 \sqrt{\xi A}} \right] \lambda^2. \quad (18)$$

Настоящий расчет можно без труда обобщить и на случай, когда в (1) не вводятся бозе-операторы, а сохраняются операторы спина. При этом, по-прежнему, наинизшая ветвь спектра не содержит щели, т. е. этот вывод справедлив для всей области температур вплоть до  $\theta$ .

Были проделаны вычисления и для случая антиферромагнитного металла. Для наинизшей ветви спектра получен линейный закон дисперсии  $\tilde{\epsilon}_\lambda = J^* \lambda$  с эффективным обменным интегралом

$$J^* = J - \frac{3s}{8} \frac{I_0^2}{\xi} n_s^{1/3} \sqrt{\frac{2}{z}}, \quad (19)$$

где  $z$  — число ближайших соседей в решетке. Выражения (18) и (19) совпадают с аналогичными формулами, полученными в (6) другим методом.

4. Результаты настоящего расчета позволяют сделать общий вывод, что обменное взаимодействие между внешними и внутренними электронами переходных металлов приводит к появлению эффективной (косвенной) обменной связи между внутренними электронами. Как видно из (18) и (19), это взаимодействие носит характер ферромагнитной связи и поэтому в отсутствие прямого  $d-d$ -обмена внутренних электронов может приводить только к ферромагнетизму. В целом косвенное взаимодействие через электроны проводимости приводит лишь к перенормировке обменного интеграла и не меняет качественно спектр энергии спиновых волн. В частности, в этом спектре не появляется энергетической щели.

Институт физики металлов  
Академии наук СССР

Поступило  
8 II 1960

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. В. Вонсовский, ЖЭТФ, 16, 981 (1946). <sup>2</sup> С. В. Вонсовский, Е. А. Туров, ЖЭТФ, 24, 419 (1953). <sup>3</sup> С. Kittel, E. Abrahams, Rev. Mod. Phys., 25, 233 (1953); E. Abrahams, Phys. Rev., 98, 387 (1954); A. H. Mitchell, Phys. Rev., 105, 439 (1957); K. Yosida, Phys. Rev., 106, 893 (1957); 107, 396 (1957). <sup>4</sup> Т. Касуца, Progr. Theor. Phys., 16, 45 (1956). <sup>5</sup> С. Zener, Phys. Rev., 81, 440; 82, 403; 83, 299 (1951). <sup>6</sup> А. А. Бердышев, Б. В. Карпенко ЖЭТФ, 36, 819 (1959). <sup>7</sup> Н. Н. Боголюбов, С. В. Тябликов, ДАН 126, 53 (1959). <sup>8</sup> Е. А. Туров, Изв. АН СССР, сер. физ., 19, 462 (1955). <sup>9</sup> Ю. А. Изюмов, Физ. мет. и металл., 9, № 5 (1950).

Ф. М. ГАЛЬПЕРИН

# О ЧИСЛЕ 3d-ЭЛЕКТРОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

(Представлено академиком И. К. Кикоиным 13 II 1960).

Фундаментальные исследования Вейсса и Де Марко<sup>(1, 2)</sup> посвященные рентгеновскому определению числа 3d-электронов на атом переходных металлов в твердом состоянии, приводят к выводу, что между этим числом (электронной структурой) и кристаллической структурой металлов существует глубокая связь. В плотноупакованных металлах Cu, Ni и  $\gamma$ -Fe (кубическая гранецентрированная решетка (КГЦ)) и Co (гексагональная плотноупакованная решетка (ГПУ)) большинство электронов вне оболочки аргона (содержащей 18 электронов) находятся в атомных 3d-состояниях; их спины имеют два направления (параллельное и антипараллельное); число внешних 4s-электронов мало (меньше, чем в изолированном атоме). Напротив, в  $\alpha$ -Fe, Cr и V (объемноцентрированная кубическая решетка (ОЦК)) мало внутренних 3d-электронов (два для  $\alpha$ -Fe, нуль для остальных металлов); их спины имеют одно направление; число внешних 4s (4s и 4p)-электронов велико.

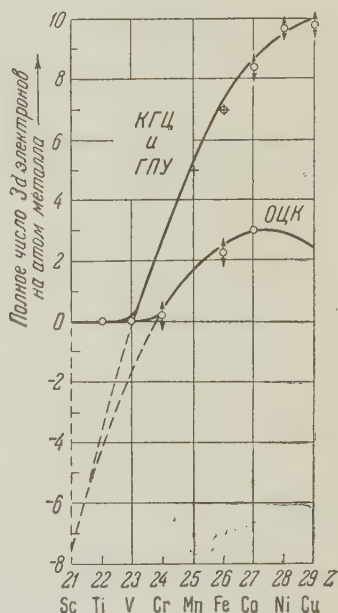


Рис. 1. Связь между электронной структурой ( $n_d$ ) атомов переходных металлов в твердом состоянии и их кристаллической структурой для элементов первого длинного периода периодической системы элементов. Кривые — по уравнению (1), точки и крестики — эксперимент<sup>(1, 2, 3)</sup>; крестики — по парамагнитным данным для сильно разбавленных твердых растворов Mn и Fe в Au).

Цель данной работы показать, что рассматриваемая связь между структурами и полное число  $n_d$  атомных 3d-электронов могут быть выражены следующим соотношением:

$$n_d = N - \{[(Z/2) - \omega\pi^2\nu^2]^2 + p\}, \quad (1)$$

где выражение в фигурных скобках дает число незанятых мест в 3d-оболочке атома переходного металла в твердом состоянии,  $N = 10$  (максимально-возможное число 3d-электронов с двумя направлениями спинов) для КГЦ и ГПУ,  $N = 5$  (максимально-возможное число 3d-электронов с одним направлением спинов) для ОЦК,  $Z$  — атомный номер элемента. Численный коэффициент  $\omega\pi^2\nu^2$  вычислен Дайсоном<sup>(3)</sup>, исследовавшим модель ферромагнетика, являющуюся кубической решеткой идентичных спинов с изотропной обменной связью между ближайшими соседями. Здесь  $\nu$  — геометрический фактор

$$\nu = \delta^2 V^{-1/3} = 1; 2^{1/3} \text{ и } 3 \cdot 2^{-4/3} \quad (2)$$



для простого куба (ПК), КГЦ и ОЦК соответственно;  $\vec{\delta}$  — вектор, соединяющий атом решетки с его ближайшими соседями ( $|\vec{\delta}| = a; \frac{a\sqrt{3}}{2}$  и  $\frac{a}{\sqrt{2}}$  соответственно, где  $a$  — постоянная решетки в Å),  $V$  — объем примитивной ячейки ( $V = a^3; a^3/4$  и  $a^3/2$  для ПК, КГЦ и ОЦК соответственно,  $a^3$  — объем элементарной ячейки кубической решетки. ОЦК можно представлять себе состоящей из двух вставленных друг в друга простых кубических решеток, а КГЦ — из четырех). Точное выражение численного коэффициента  $\omega$  имеет вид:

$$\omega = 25/32 + 3 \langle \cos^4 \varphi \rangle / 4, \quad (3)$$

где  $\varphi$  — угол между двумя векторами решетки ( $\vec{\delta}, \vec{\delta}'$ ), которые соединяют ближайшие соседние атомы, и  $\langle \cos^4 \varphi \rangle$  обозначает среднее значение по

Таблица 1  
Число 3d-электронов переходных металлов

Элемент (Z)	Кристаллическая структура	Полное число 3d-электронов		
		в изолированном атоме	в атоме металла	
			опыт	вычислено
Cu (29)	КГЦ	10	$9,8 \pm 0,3^{(1)}$	10
Ni (28)	КГЦ	8	$9,7 \pm 0,3^{(1)}$	9,5
Co (27)	ГПУ	7	$8,4 \pm 0,3^{(1)}$	8,6
$\alpha$ -Co (27)	ОЦК *	7	$3^{(2)}$	3
$\gamma$ -Fe (26)	КГЦ	6	$7^{(2)}$	7,2
$\alpha$ -Fe (26)	ОЦК	6	$2,3 \pm 0,3^{(1)}$	2,5
$\alpha$ -Fe (26)	ОЦК *	6	$3^{(2)}$	2,5
$\alpha$ -Mn (25)	ОЦК	5	—	1,6
Cr (24)	ОЦК	5	$0,2 \pm 0,4^{(1)}$	0,2
V (23)	ОЦК	3	$0^{(2)}$	0
Ti (22)	ГПУ	2	$0^{(2)}$	0

\* Со в сплаве 30% Fe 70% Со с решеткой ОЦК.

\*\* Fe в сплаве 30% Fe 70% Со с решеткой ОЦК.

которые близки к рассматриваемым выше значениям дайсоновского коэффициента (14,7 и 13,7 соответственно).

В табл. 1 приведены данные о числах 3d-электронов, вычисленных по предлагаемому соотношению (1) и определенных экспериментально (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Согласно между этими данными нам представляется удовлетворительным (см. рис. 1). Из рис. 1 видно, что 3d-электроны в атомах твердых металлов появляются впервые у Cr (в свободных атомах — у Sc). То обстоятельство, что  $n_d < 0$  для  $Z < 24$  (показано пунктиром на рис. 1), означает, что у Sc, Ti и V нет 3d-электронов.

Выше при расчете геометрического фактора  $\gamma$  по соотношению (2) для ОЦК учитывались лишь ближайшие соседи атома. В данном случае, однако, необходимо учитывать также и соседей, следующих за ближайшими. Если принять во внимание это обстоятельство, то получается еще лучшее согласие между вычисленными и экспериментальными значениями.

Поступило  
11 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. Weiss, J. De Marco, Rev. Mod. Phys., **30**, 59 (1958). <sup>2</sup> R. Weiss, W. Marschall, J. Appl. Phys., **30**, Suppl. (1959). <sup>3</sup> F. Dyson, Phys. Rev., **102**, 1217, 1228 (1956). <sup>4</sup> Ф. Гальперин, ЖЭТФ, **34**, 1000 (1958); **36**, 1212 (1959) <sup>5</sup> W. Hume-Rothery, B. R. Coles, Advanc. Phys., **3**, 149 (1954).

Академик АН УзССР С. В. СТАРОДУБЦЕВ, Л. П. ХИЗНИЧЕНКО,  
и И. А. ДОМОРЯД

## ИЗМЕНЕНИЕ УПРУГИХ КОНСТАНТ КВАРЦЕВЫХ НИТЕЙ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЙ $\text{Co}^{60}$

Кварц — один из самых совершенных упругих материалов, сохраняющий неизменность размеров и модулей упругости при разнообразных изменениях внешних условий. Поэтому он (особенно нити, приготовленные из плавленого материала) широко применяется в прецизионных измерительных приборах. Представляет интерес поведение кварца в зонах интенсивного воздействия проникающей радиации. Исследования, посвященные этому вопросу, немногочисленны. Из работ <sup>(1)</sup> следует, что плотность и упругие константы плавленного и кристаллического кварца заметно изменяются при интенсивном облучении нейтронами в реакторе. По данным Майера и Жигона <sup>(2)</sup> доза  $7 \cdot 10^{18}$  нейтронов на  $1 \text{ см}^2$  вызывает увеличение модуля Юнга до 1,42% и увеличение модуля сдвига до 0,66%. Заметим, что этот эффект до сих пор связывался с действием нейтронов, поскольку из работ по облучению кварца рентгеновскими и  $\gamma$ -лучами <sup>(2, 3)</sup> делались выводы об отсутствии изменений с точностью до 0,1% при дозе  $10^9 \text{ г}$ .

Целью настоящей работы было выяснение влияния  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$  на упругие константы нитей из плавленного кварца более прецизионными методами. Для изучения изменений модулей упругости была сконструирована специальная аппаратура с использованием метода крутильных колебаний.

В откачиваемом приборе могли монтироваться кварцевые нити диаметром  $80 \div 150 \text{ м}$ , вытянутые из кварцевых штабиков с утолщениями на концах, служащими для закрепления системы в зажимах и для подвеса инерционного груза, снабженного небольшим шлифованным плоским зеркальцем. Форма образцов нитей и система их крепления исключали движение во втулках держателей, что важно для устранения ошибок от трения в подвесах. Точная центровка нижнего подвеса при помощи установочных винтов давала возможность строго воспроизводить геометрию системы до и после облучения. Приведение системы в крутильные колебания осуществлялось при помощи внешнего вращающегося магнитного поля (производимого катушками трехфазного 50-периодного тока), взаимодействующего с металлом подвижной системы. Вакуумные насосы обеспечивали независимость периода и декремента колебаний от остаточного давления. В результате отдельных контрольных опытов были выбраны условия ограничения амплитуды колебаний и температурной стабилизации прибора.

Применялось два метода возможно точной регистрации числа колебаний:

1. На фотопленке шлейфового осциллографа одновременно регистрировались нормирующие сигналы времени от часов Ташкентской астрономической обсерватории и сигналы нулевых прохождений луча, отраженного от зеркала прибора.

2. Регистрировалось число колебаний при помощи усилительной и пересчетной схемы за интервал времени, заданный хронометром.

Основные результаты были получены вторым методом, показавшим относительную точность порядка 0,02%.

Изменения крутильных колебаний при воздействии  $\gamma$ -лучей  $\text{Co}^{60}$  изучались на нескольких нитях при последовательно нарастающих дозах:  $81 \cdot 10^6$ ;  $125 \cdot 10^6$ ;  $230 \cdot 10^6$ ;  $460 \cdot 10^6$ ;  $550 \cdot 10^6$  и  $845 \cdot 10^6$  г.

В случае цилиндрических нитей для частоты  $\nu$  и периода  $T$  упругих колебаний имеем

$$\nu = T^{-1} = \frac{1}{2\pi} I^{-1/2} f^{1/2}, \quad (1)$$

где  $I$  — момент инерции системы;  $f$  — модуль кручения, определяемый соотношением

$$f = \frac{\pi G R^4}{2l}, \quad (2)$$

$G$  — модуль сдвига;  $l$  — эффективная длина нити;  $R$  — ее радиус.

Из (1) и (2) видно, что изменение модуля сдвига определяется не только изменениями частоты  $\nu$  (или периода  $T$ ), но и изменениями длины  $l$  и радиуса  $R$  нити

$$G = \frac{8\pi l l}{R^4} \nu^2. \quad (3)$$

Таким образом, при изучении изменений  $G$  нужно

учитывать вклад, вносимый вариациями линейных размеров образца ( $l, R$ ). Предполагая, что изменения линейных размеров при облучении изотропны, т. е. что  $\Delta l/l = \Delta R/R$ , получим

$$\frac{\Delta G}{G} = -3 \frac{\Delta l}{l} + 2 \frac{\Delta \nu}{\nu}. \quad (4)$$

Для определения доли каждого из слагаемых (4), наряду с опытами по оценке изменения частоты колебаний  $\nu$ , были проведены специальные контрольные опыты по измерению относительных удлинений в зависимости от дозы облучения. В результате измерений на компараторе ИЗА-3 было найдено, что кварцевые неотожженные нити сначала удлиняются, при  $1,8 \cdot 10^8$  г достигают исходной величины, а затем при дальнейшем облучении уменьшаются.

На рис. 1 приведены результаты вычисления  $\Delta G/G$  в зависимости от дозы с учетом и без учета вклада линейных изменений для трех нитей и ход изменения  $\Delta l/l$ . Из рассмотрения графиков  $I$  и  $II$  следует, что модуль сдвига кварцевых нитей непрерывно возрастает с облучением, причем темп этого нарастания снижается при больших дозах.

Рассмотрение полученных экспериментальных данных дает возможность сделать следующие заключения. Разработанная методика крутильных колебаний позволила обнаружить изменения в модуле упругости плавленого кварца, облученного  $\gamma$ -радиацией. В результате воздействия  $\gamma$ -лучей на плавленый кварц его модуль упругости возрастает на  $0,16 \pm 0,02\%$  при облучении дозой  $8 \cdot 10^8$  г. Отрицательные результаты, полученные в работах (2, 3), следует отнести за счет недостаточной точности измерений.

Вклад, вносимый факторами геометрической деформации в изменение частоты колебаний, сравнительно мал ( $0,02\%$ ), т. е. составляет  $16\%$  от наблюдаемых изменений.

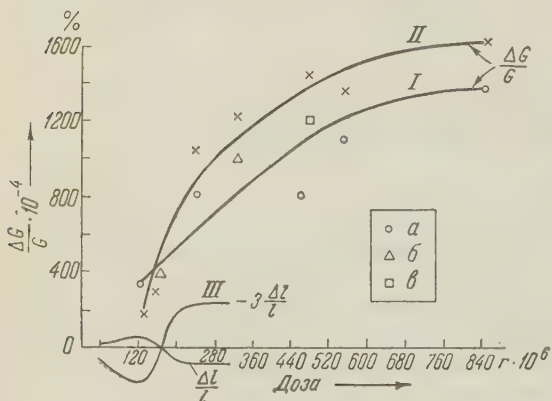


Рис. 1. Изменение модуля сдвига кварцевых нитей в зависимости от дозы облучения:  $I$  — без учета линейных деформаций;  $II$  — с учетом.  $III$  — изменение  $\Delta l/l$ .  $a$  — нить № 9;  $b$  — нить № 16;  $c$  — нить № 17

Увеличение модуля упругости, свидетельствующее об упрочнении образцов при облучении, можно предположительно объяснить возникновением упорядоченных областей в структуре плавленого кварца, так как модуль нормальной упругости кристаллического кварца больше модуля упругости плавленого (<sup>4</sup>).

Институт ядерной физики  
Академии наук УзССР

Поступило  
23 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> W. Primak, H. Szymanski, Phys. Rev., **101**, 1268 (1956); F. B. Johnson, R. S. Pease, Phil. Mag., **45**, 641 (1954); M. S. Wittels, Phil. Mag., **2**, 1445 (1957); M. S. Wittels, F. A. Sherrill, Phys. Rev., **93**, 1117 (1954). <sup>2</sup> G. Mayer, J. Gigon, J. Phys. Rad., **18**, 109 (1957). <sup>3</sup> Г. С. Жданов, В. Г. Зубов и др., Кристаллография, **3**, 6 (1958). <sup>4</sup> Д. Кэй, Т. Лэби, Справочник физика-экспериментатора, ИЛ, 1949.



А. С. ГУРВИЧ

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНЫХ СПЕКТРОВ ВЕРТИКАЛЬНОЙ КОМПОНЕНТЫ СКОРОСТИ ВЕТРА В ПРИЗЕМНОМ СЛОЕ АТМОСФЕРЫ

(Представлено академиком А. Н. Колмогоровым 10 II 1960)

Процессы переноса тепла, влаги, количества движения в приземном слое атмосферы связаны с вертикальными движениями воздуха. Поэтому большой интерес представляет изучение статистических характеристик вертикальной компоненты скорости ветра и выяснения связей этих характеристик с профилями средней скорости ветра и температуры. Удобным способом экспериментального изучения пульсаций скорости ветра является измерение и анализ энергетических частотных спектров<sup>(1)</sup>, которые дают представление о движениях различных масштабов. Обработка результатов измерения спектров на основе теории подобия<sup>(2)</sup> дает возможность обобщить экспериментальные данные и найти универсальные спектральные функции безразмерных частот и параметров, характеризующих состояние приземного слоя атмосферы.

Мгновенное значение вертикальной компоненты скорости ветра, осредненное по базе 2,5 см, измерялось специально разработанным акустическим микроанемометром<sup>(3)</sup>. Пропорциональный измеряемой величине электрический сигнал с выхода микроанемометра подавался на вход частотного анализатора, предназначенного для одновременного анализа<sup>(4)</sup>. В анализаторе имелся набор из 30 полуктавных фильтров, расставленных через полоктавы в диапазоне от  $\omega_B/2\pi = 0,05$  гц до  $\omega_B/2\pi = 1000$  гц. На выходе каждого фильтра включался детектор и интегрирующая ячейка с постоянной времени 100 сек. Энергетический спектр  $F(\omega)$  получался путем обработки записи на ленте самописца, который поочередно подключался к выходу каждой интегрирующей ячейки. Опрос 30 ячеек продолжался 2 мин. Достаточно устойчивые средние получались при 5-кратном опросе фильтров, что соответствует 10-минутному осреднению.

Измерения спектров вертикальной компоненты скорости ветра проводились в августе — сентябре 1958 г. в районе пос. Цимлянского на ровном участке открытой степи. Всего за время измерений было снято около 100 спектров на высотах 1 и 4 м. В качестве характеристики стратификации было взято

число Ричардсона  $Ri = \frac{g}{T} \frac{\partial \bar{T}(z)}{\partial z} \left/ \left( \frac{\partial \bar{u}(z)}{\partial z} \right)^2 \right. (\bar{T}(z) — средняя температура, \bar{u}(z) — средняя скорость на высоте z, g = 981 \text{ см/сек}^2)$ . Значения  $\bar{T}$  и  $\bar{u}$  получались из периодических (через каждые полчаса) измерений вертикальных профилей температуры и скорости ветра. Датчики  $\bar{T}$  и  $\bar{u}$  были установлены на высотах 0,5; 1; 2; 4; 8 и 12 м. По вертикальным профилям средней скорости определялось также значение динамической скорости  $v_* = \kappa du(z)/d \ln z$ <sup>(5)</sup> на высоте измерений\* ( $\kappa = 0,43$  — постоянная Кармана).

\* Измерения профилей и расчеты  $v_*$  и  $Ri$  проводились под руководством А. В. Перепелкиной.

Теория подобия <sup>(2)</sup> для временных энергетических спектров  $F(\omega, z)$  вертикальной компоненты скорости дает соотношение

$$F(\omega, z) = \frac{v_*^2 z}{u} \bar{F}\left(\frac{\omega z}{u}, Ri\right); \quad (1)$$

— безразмерная универсальная функция.

При обработке экспериментальных результатов все спектры были сгруппированы по одинаковым высотам и близким значениям чисел Ричардсона и нормированы по (1). На рис. 1 приведен пример для одной из групп. Из рисунка видно, что нормировка на  $v_*^2 z / u$  и переход к безразмерным

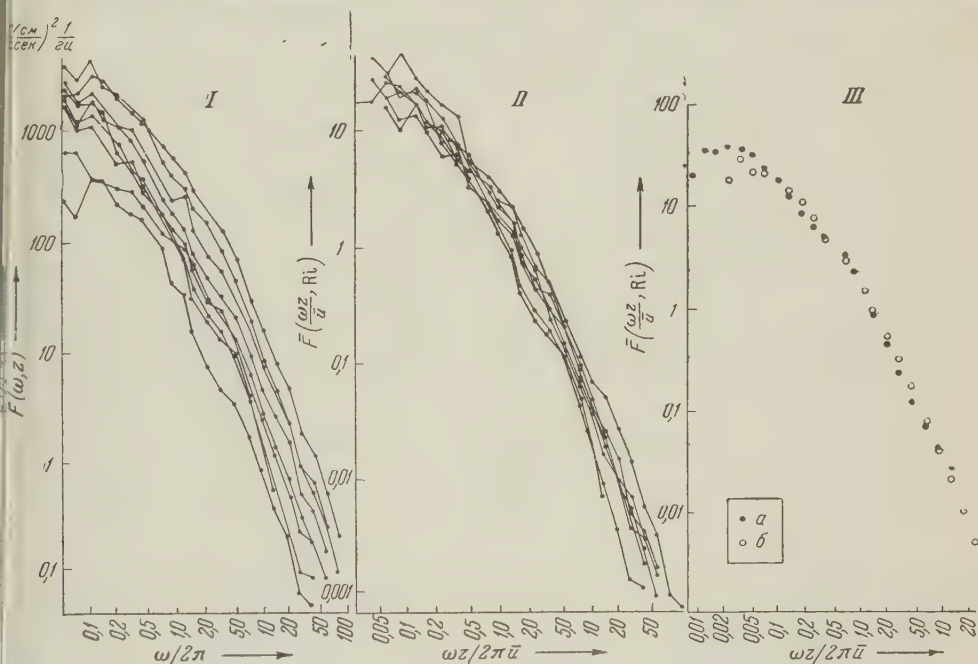


Рис. 1. I — частотные спектры  $F(\omega, z)$ ,  $Ri = -0.09$ ,  $z = 4$  м; II — нормированные по (1) спектры,  $Ri = -0.09$ ,  $z = 4$  м; III — осредненные для близких значений  $Ri$  спектры,  $Ri = -0.09$ : а —  $z = 1$  м, б —  $z = 4$  м

частотам  $\Omega = \omega z / u$  позволяет найти средний спектр  $\bar{F}(\Omega / u, Ri)$  для близких значений чисел  $Ri$ .

Осредненные спектры  $\bar{F}$  для каждой из групп приведены на рис. 2 в логарифмическом масштабе. Из рис. 2 видно, что по форме спектры сходны для различных метеорологических условий и что имеет место монотонная зависимость от числа  $Ri$ : с ростом неустойчивости ( $Ri < 0$ ) спектры  $\bar{F}$  идут выше. Это легко объясняется тем, что при одинаковых напряжениях трения ( $v_* = \text{const}$ ) при неустойчивости к пульсациям динамического происхождения добавляются пульсации, вызванные конвекцией. На всех спектрах в области высоких частот имеет место линейная зависимость  $\ln \bar{F}$  от  $\ln \Omega$ , что соответствует степенной зависимости  $\bar{F}$  от  $\Omega$ . Этот участок соответствует инерционному интервалу спектра турбулентности.

Вычисленный по всем спектрам показатель степени для инерционного интервала оказался равным — 1,64, что очень близко к теоретическому значению — 1,67, даваемому «законом  $2/3$ » Колмогорова — Обухова. Граница инерционного интервала определялась значением частоты  $\Omega_{II}$ , при которой нарушается степенная зависимость в области низких частот. Для нахождения значений  $\Omega_{II}$  строились графики функций  $\Omega^{5/3} \bar{F}(\Omega, Ri)$ , на

которых инерционный интервал изображается горизонтальной линией. Значения  $\Omega_{\text{и}}$  зависят от условий стратификации: при  $Ri = -0,76$   $\Omega_{\text{и}} = 2,5$ ; при  $Ri = 0,0$   $\Omega_{\text{и}} = 4,5$ , при  $Ri = +0,28$   $\Omega_{\text{и}} = 12$ , т. е. при увеличении устойчивости нижняя граница инерционного интервала сдвигается в сторону более высоких частот. Масштабы  $l_{\text{и}} = 2\pi z / \Omega$ , соответствующие границе инерционного интервала, оказываются, таким образом, порядка высоты наблюдений. В области самых низких частот намечается максимум спектральной функции, который

при числах  $Ri$ , близких к нулю (безразличная стратификация), лежит при значениях  $\Omega \sim 0,05 \div 0,1$ .

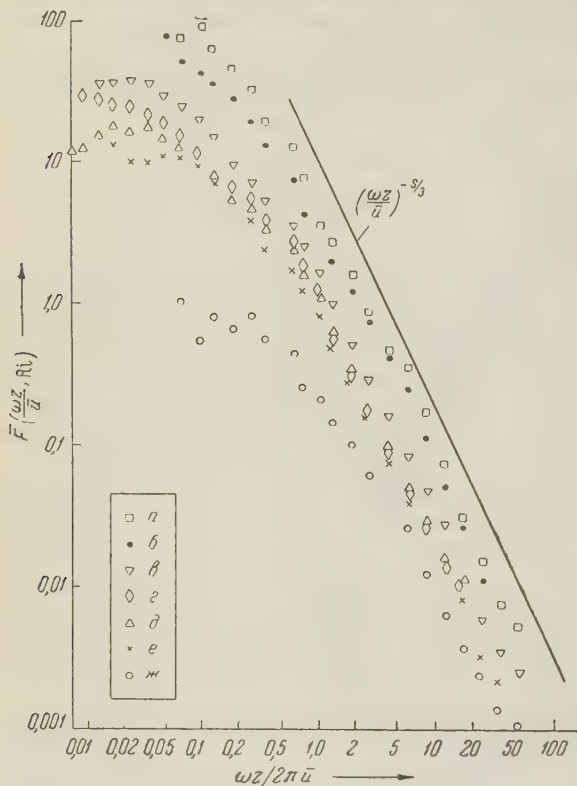


Рис. 2. Универсальные функции  $F\left(\frac{\omega z}{u}, Ri\right)$ . а — при  $Ri = -0,76$ ; б —  $Ri = -0,36$ ; в —  $Ri = -0,09$ ; г —  $Ri = 0,02$ ; д —  $Ri = 0,0$ ; е —  $Ri = +0,02$ ; ж —  $Ri = +0,28$

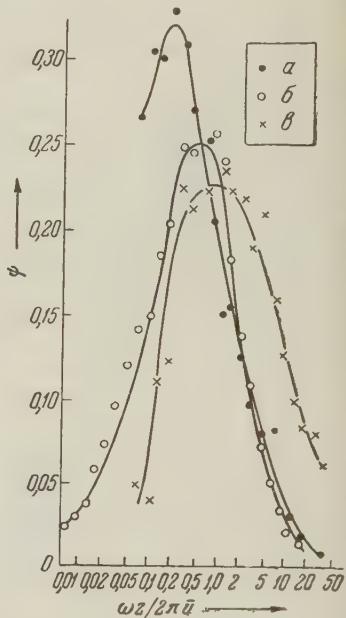


Рис. 3. Распределение энергии по спектру. а — при  $Ri = -0,76$ ; б —  $Ri = 0,00$ ; в —  $Ri = +0,28$

Изученный участок спектра занимает около 10 октав, и поэтому, из-за применения логарифмического масштаба, рис. 2 не дает наглядного представления о распределении энергии по спектру. Из тождества  $\sigma_w^2 = \int_0^\infty F(\omega) d\omega \equiv$

$\equiv \int_{-\infty}^\infty \omega F(\omega) d \ln \omega$  получаем, что  $(\ln 2) \omega F(\omega)$  есть мощность пульсаций на октаву, а площадь под кривой  $\omega F(\omega)$ , построенной в полулогарифмическом масштабе, равна полной мощности или дисперсии  $\sigma_w^2$  пульсаций.

На рис. 3 нанесены осредненные по группам безразмерные функции  $\phi = \frac{\omega}{2\pi} \frac{F(\omega z / u, Ri)}{\sigma_w^2}$  для различных условий стратификации. Из этого графика видно, что основная часть энергии пульсаций сосредоточена в области частот, близких к  $\Omega_m$ , которая зависит от стратификации: для  $Ri = -0,76$

$m \sim 1,5$ , для  $Ri = 0,0$   $\Omega_m \sim 2$ , для  $Ri = +0,28$   $\Omega_m \sim 5 \div 6$ . Этот результат легко объясняется тем, что с ростом устойчивости затрудняются измерения крупных масштабов  $L > L_m = 2\pi z / \Omega_m$ . По графикам рис. 3 можно оценить, что на инерционный интервал приходится около 30% энергии. Из рис. 3 видно, что в исследованном участке спектра лежит основная часть энергии пульсаций  $\sigma_w^2$ .

Теория подобия<sup>(2)</sup> указывает на то, что  $\sigma_w/v_*$  является функцией числа Ричардсона. Для нахождения вида этой функции для каждого спектра численным интегрированием были определены значения

$$\sigma_w^2 = \int_{\omega_H}^{\omega_B} F(\omega) d\omega. \text{ Зависимость } \sigma_w/v_*$$

от  $Ri$  представлена на рис. 4, где приведены осредненные по группам значения. Из рис. 4 видно, что с ростом неустойчивости отношение  $\sigma_w/v_*$  растет, что, по-видимому, связано с увеличением пульсаций вертикальной компоненты скорости за счет конвекции. Пользуясь связью между спектральной функцией  $F(\omega)$  и структурной функцией  $D(\rho)$ :

$D(\tau) = 4 \int_0^\infty (1 - \cos \omega\tau) F(\omega) d\omega$  можно найти структурную постоянную  $c^2$ , входящую в «закон  $2/3$ »:

$$D(\rho) = c^2 \frac{v_*^2}{(\kappa z)^{2/3}} \rho^{2/3}, \quad \tau = \frac{\rho}{u} \quad (2).$$

Значения  $c^2$ , вычисленные из спектров с использованием значений  $v_* = \kappa \bar{du}(z) / d \ln z$ , приведены в табл. 1. Эти данные могут быть использованы при расчете структурных постоянных по профилям средней ско-

Таблица 1

$Ri$	-0,76	-0,36	-0,09	-0,02	0,00	+0,028	+0,28
$c^2$	7,56	4,33	1,95	1,09	1,04	0,88	0,47
$c_0^2$	1,90	2,48	1,72	1,09	1,04	0,88	0,69

рости. Была сделана попытка найти значения структурной постоянной  $c_0^2$  с учетом отклонения профиля от логарифмического. Согласно<sup>(5)</sup> в качестве аппроксимирующей функции была взята  $f(\zeta) = \ln|\zeta| + 0,6\zeta$ . Значения  $c_0^2$ , вычисленные с использованием этой функции, показывают, как видно из табл. 1, меньшую зависимость от стратификации, и это, по существу, подтверждает возможность построения универсальной спектральной функции  $\bar{F}$  для инерционного интервала  $\bar{F}(\lambda) = \frac{c_0^2}{3\Gamma(1/3)} \lambda^{-2/3}$ . Значения  $c_0$  для  $R = 0,0$  близко к вычисленному А. М. Обуховым<sup>(6)</sup>.

Институт физики атмосферы  
Академии наук СССР

Поступило  
10 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> А. М. Обухов, Изв. АН СССР, сер. геогр. и геофиз., № 4—5 (1941). <sup>2</sup> А. С. Моноин, Теория вероятн. и ее применения, 3, № 3, 285 (1958). <sup>3</sup> А. С. Гурвич, Акустич. журн., 5, № 3, 368 (1959). <sup>4</sup> В. М. Бовшеров, А. С. Гурвич, В. И. Татарский, Л. Р. Цванг, Тр. совещ. по исслед. мерцания звезд, Изд. АН СССР, 1959, стр. 26. <sup>5</sup> А. С. Моноин, А. М. Обухов, Тр. Геофиз. инст. АН СССР, № 24 (151) (1954). <sup>6</sup> А. М. Обухов, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 3 (1954).



А. Т. ДОНАБЕДОВ, В. А. СИДОРОВ, К. В. ТИМАРЕВ и Л. Н. ТОРХОВСКАЯ

К ВОПРОСУ О СООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ СКОРОСТЯМИ  
СОВРЕМЕННЫХ ВЕРТИКАЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ ЗЕМНОЙ КОРЫ,  
ГЕОФИЗИЧЕСКИМИ ПОЛЯМИ И ГЕОСТРУКТУРНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

(Представлено академиком И. П. Герасимовым 28 X 1959)

Выяснение закономерных соотношений между геофизическими полями и современными вертикальными движениями земной коры возможно в двух основных направлениях.

Одно из возможных направлений заключается в изучении изменений во времени естественных геофизических полей с одновременным изучением изменений во времени современных вертикальных движений земной коры с целью обнаружения непосредственных коррелятивных соотношений между этими явлениями. Эти соотношения при помощи символов можно записать в виде:

$$ГФП(t) \rightleftharpoons H(t),$$

где  $ГФП$  — геофизическое поле;  $H$  — величина современных вертикальных смещений;  $t$  — время.

Другое возможное направление состоит в том, чтобы изучать не непосредственные соотношения между естественными геофизическими полями и современными вертикальными движениями земной коры, а косвенные соотношения, через определенные типы структур земной коры. Последние, как известно, находят закономерное отражение во всех естественных геофизических полях и, в частности, в гравитационном поле. Несомненно, что и современные вертикальные движения земной коры проявляются специфически в пределах различных типов геоструктурных элементов.

Такой способ изучения соотношений между пространственными изменениями естественных геофизических полей и современных вертикальных движений при помощи символов можно записать в виде

$$ГФП(x) \leftarrow ГЭ \rightarrow V(x),$$

где  $ГФП(x)$  — геофизическое поле, меняющееся в пространстве;  $ГЭ$  — геоструктурный элемент;  $V(x)$  — скорость современных вертикальных движений земной коры, меняющаяся в пространстве.

Это второе направление и было принято в геофизической лаборатории Комплексной южной геологической экспедиции Академии наук СССР, где под руководством А. Т. Донабедова с 1957 года выполняются систематические исследования по выявлению и анализу косвенных соотношений между естественными геофизическими полями и современными вертикальными движениями земной коры в связи с решением проблемы закономерностей в геофизической характеристике основных геоструктурных элементов земной коры.

Используя опубликованные результаты повторных нивелировок <sup>(1)</sup>, выявивших современные вертикальные движения, а также данные гравиметрии

гравитационного поля для территории бассейна Каспийского моря и его обрамления, мы составили серию профилей, на основе анализа которых было установлено несколько типичных случаев соотношений между аномалиями силы тяжести в редукции Буге и современными вертикальными движениями (рис. 1).

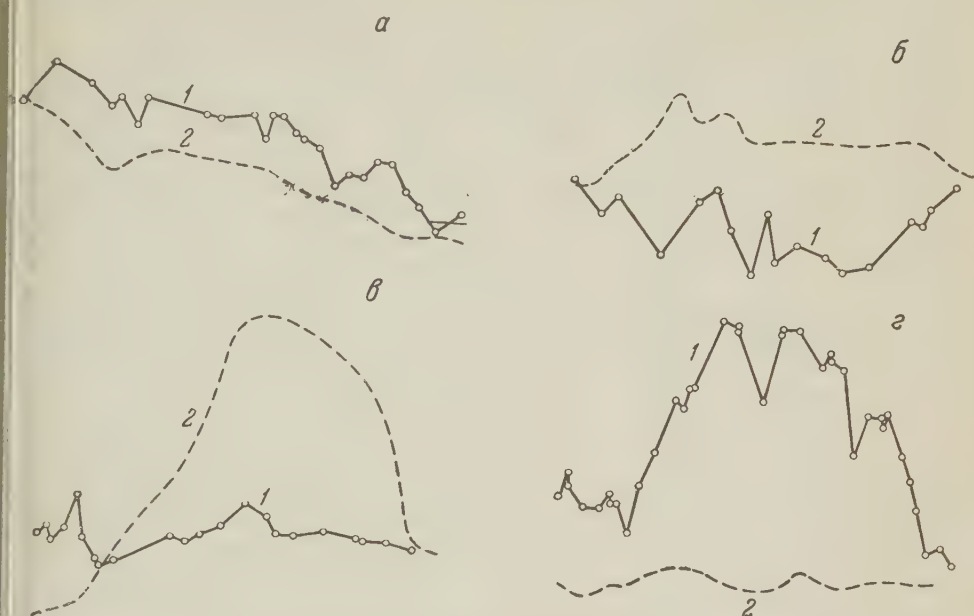


рис. 1. Основные типы соотношений между современными вертикальными движениями земной коры и геофизическими полями (гравитационное поле). 1 — кривые скоростей современных вертикальных движений земной коры  $V$ ; 2 — кривые аномалий силы тяжести  $\Delta g$

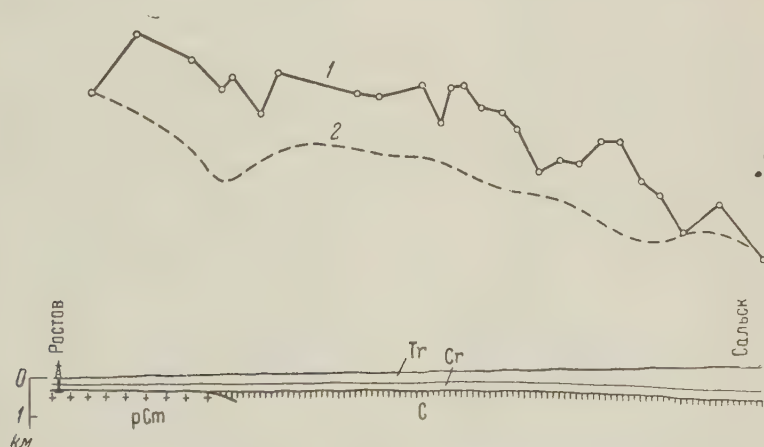


Рис. 2. Современные вертикальные движения земной коры (1) и кривая  $\Delta g$  (2) по профилю Ростов — Сальск

До настоящего времени выявлено три основных типа соотношений: а) первый тип соотношений, названный п р я м ы м, состоит в том, что изменение кривых  $V$  и  $\Delta g$  имеет одинаковый характер, т. е. возрастание или убывание  $V$  соответствует возрастанию или убыванию  $\Delta g$  (рис. 1а); б) второй тип соотношений, названный о б р а т н ы м, состоит в том,

что относительному уменьшению или увеличению  $V$  соответствует относительное увеличение или уменьшение  $\Delta g$  (рис. 1 б);

в) третий тип соотношений, условно названный неопределенным, состоит в том, что при интенсивном изменении на определенном расстоянии одной из кривых  $V$  или  $\Delta g$  другая совершенно не претерпевает изменений и сохраняет свой характер за пределами этого участка (рис. 1 в и 1 г).

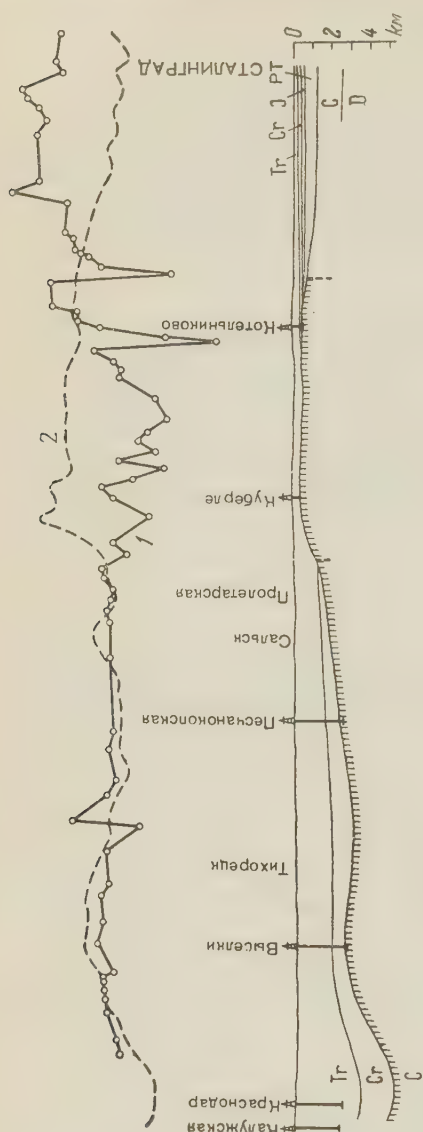


Рис. 3. Современные вертикальные движения земной коры (1) и кривая  $\Delta g$  (2) по профилю Краснодар — Сталинград

Исходя из перечисленных типов соотношений и анализируя кривые соотношения между  $V$  и  $\Delta g$  в совокупности со схематическими геологическими разрезами по профилям: Ростов — Сальск (рис. 2); Сталинград — Краснодар (рис. 3) с учетом данных по другим профилям, которые здесь не приводятся, можно наметить следующие выводы:

1. Убывание  $V$  и  $\Delta g$ , которое имеется на профиле Ростов — Сальск, соответствует в общих чертах погружению с с.-з. на ю.-в. докембрийского кристаллического фундамента от 560 м в Ростове до более чем 2 км в Сальске.

2. Безградиентный характер  $V$  и  $\Delta g$  между станциями Пролетарская и Тихорецк (рис. 3) соответствует почти горизонтальному залеганию палеозойского складчатого фундамента.

3. Донецкому прогибу (его юго-восточному продолжению), сложенному из метаморфизованных каменноугольных отложений большой мощности в пределах глубокого погружения докембрийского фундамента между станциями Пролетарская и Котельниково (рис. 3), соответствуют обратные соотношения между  $V$  и  $\Delta g$ .

4. Возможному юго-восточному продолжению Преддонецкого прогиба между станцией Котельниково и Сталинградом (рис. 3) также соответствуют обратные соотношения, но здесь относительному минимуму  $\Delta g$  отвечает относительный максимум  $V$ .

5. Для западной части Предкавказского альпийского прогиба (район Краснодара, рис. 3) характерно прямое соотношение, когда убыванию  $V$  соответствует убывание  $\Delta g$ .

6. Переходы между различными типами соотношений, обычно резкие, наблюдаются в пределах сравнительно узких зон, которые характеризуются сравнительно высокими градиентами  $V$  и  $\Delta g$ , что особенно наглядно проявилось на профиле Сталинград — Краснодар (район Пролетарская и Котельниково, рис. 3). Эти сравнительно узкие зоны перехода от одного

типа соотношений между  $V$  и  $\Delta g$  к другому типу соотношений в ряде случаев, а возможно и во всех случаях, могут отражать границы между различными по своему строению участками складчатого фундамента, что имеет принципиальное значение с точки зрения более достоверного выявления и трассирования границ между возможно крупными блоками складчатого фундамента, а может быть и более глубоких частей земной коры (рис. 2 и 3).

Ближайшая задача дальнейших исследований по изучению соотношений между современными вертикальными движениями земной коры, гравитационным полем и другими естественными геофизическими полями заключается в том, чтобы от выявленных соотношений перейти к установлению причинных связей между этими явлениями.

Институт геологии и разработки горючих ископаемых  
Академии наук СССР

Поступило  
27 X 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Тр. Центр. н.-и. инст. геодезии, аэрофотосъемки и картограф., в. 123 (1958).



В. Н. ТАБУЛЕВИЧ

## О НЕКОТОРЫХ СЛУЧАЯХ ВОЗБУЖДЕНИЯ МИКРОСЕЙСМ В АТЛАНТИЧЕСКОМ И ТИХОМ ОКЕАНАХ

(Представлено академиком Д. И. Щербаксым 30 XI 1959)

Большой интерес к изучению микросейсм вызван возможностью их коррелирования с метеорологическими условиями. Многочисленные наблюдения микросейсм могут быть использованы для выявления циклонических и штормовых процессов. Теоретически установлено <sup>(1)</sup> и практически подтверждено, что происхождение микросейсм обусловлено морским волнением типа толчей (стоячих волн), возникающих, в свою очередь, при сходимости ветров и волн или отражении от крутых скалистых берегов. Определение координат очага возбуждения микросейсм и прослеживание его траектории дает возможность локализовать циклоническую область, что важно для гидрометеорологических прогнозов и морского транспорта. Изучение общности путей распространения микросейсм может дать дополнительный материал к изучению волноводов земной коры. Однако в работах <sup>(2-4)</sup> отмечается неточность локации очагов возникновения микросейсм. В работе <sup>(5)</sup> нами был разработан метод, давший хорошее совпадение с метеообстановкой и условиями волнения на Каспийском море. В настоящей работе этот метод применяется к другим районам при использовании наблюдений сейсмостанций по программе МГГ.

Сложная метеорологическая обстановка над океаном может порождать множество источников возбуждения микросейсм. Синхронное изменение частоты микросейсм во времени на различных сейсмоприемниках служит подтверждением общности источника возбуждения, подобно тому как на передающей и принимающих радиостанциях воспроизводится одно и то же сочетание сигналов. Поэтому из множества сейсмических станций, расположенных на побережье и континенте, необходимо объединить такие группы, которые дают одинаковую развертку периодов микросейсм во времени. После того как синхронизм частот установлен, можно считать, что группа сейсмостанций, одинаково ведущая эти частоты, имеет один и тот же источник возбуждения микросейсм. Источник возбуждения микросейсм находился как геометрическое место точек на поверхности сферы, удовлетворяющих

условию  $\frac{A_1^{n_1}}{A_2^{n_2}} = \frac{d_2}{d_1} = k$ , где  $A_1, A_2$  — амплитуды микросейсм;  $d_2, d_1$  — расстояния от пунктов 1 и 2 до источника возбуждения;  $n_1, n_2$  — коэффициенты, зависящие от формы волнового фронта и диссипативных сил. Для Каспийского моря показатели степени  $n_1, n_2$  были найдены эмпирически.

В настоящей работе было принято  $n_1 = n_2 = 1$ , что соответствовало точечному источнику со сферической формой волнового фронта. При этом область возбуждения микросейсм несколько расширялась, однако локация оставалась правильной. Расстояние между сейсмостанциями выбиралось таким образом, чтобы исследуемый район океана был вписан в расположение станций.

На рис. 1 нанесены графики изменений амплитуд и периодов во времени ряда сеймостанций Атлантического бассейна за период с 16 по 19 I 1958 г. Мы видим, что станция Резолют, Пулково, Уппсала, Кируна, Апатиты дают синхронное изменение периодов, т. е. микросейсм возбуждаются в них единым источником. Не участвует в построении сеймостанция Акурейри, которая 16—18 I пишет собственные частоты, несинхронные остальным станциям. С 18 час. 18 I сеймостанция Дебилт дает резкое расслоение

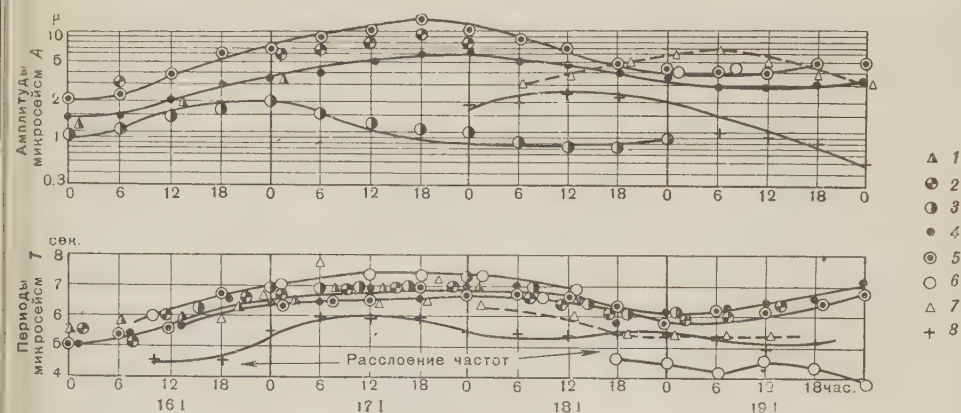


Рис. 1. Январь 1958 г. 1 — Пулково, 2 — Апатиты, 3 — Резолют, 4 — Уппсала, 5 — Кируна, 6 — Дебилт, 7 — Дархем, 8 — Акурейри

частот и начинает также писать иной источник возбуждения микросейсм. Изменение амплитуд при этом, конечно, не меняется синхронно. При построении выявилось, что некоторые кривые периодов (рис. 1) являются эквидистантными, что может быть объяснено дисперсионными явлениями.

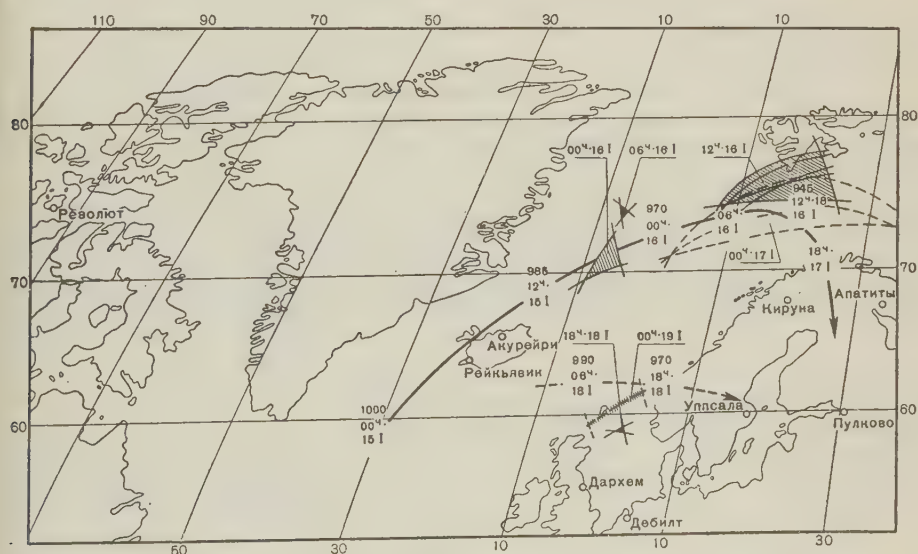


Рис. 2

Такие кривые могут быть также использованы для построения. В 00 час. и 06 час. 16 I (рис. 2) локация источника возбуждения микросейсм выполнена по записям сеймостанций Резолют, Уппсала, Кируна и ложится на юго-западную и западную часть циклона. В 12 час. 16 I к построению привлечены все станции, ведущие синхронные частоты. Область возбуждения микросейсм

расширяется и движется за циклоном. В 18 час. 17 I циклон поворачивает к югу и выходит на континент. В дальнейшем интенсивность процесса уменьшается, что видно по амплитудной кривой сейсмостанции Резолют (рис. 1). Для Кируны и Апатитов запись осложняется береговым эффектом, а возможно, сказывается протяженность волнового фронта.

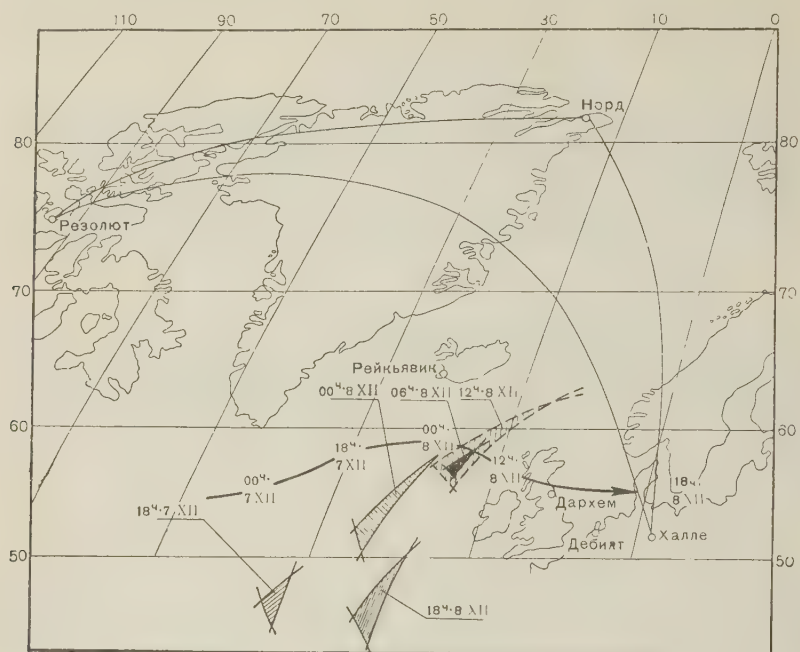


Рис. 3

На рис. 1 и 2 можно проследить циклон, который прошел 18 I на уровне  $62^\circ$  N с выходом на сушу через Скандинавию. Для него характерны свои частоты, которые мы выделили в 18 час. 18 I и 00 час. 19 I по станциям

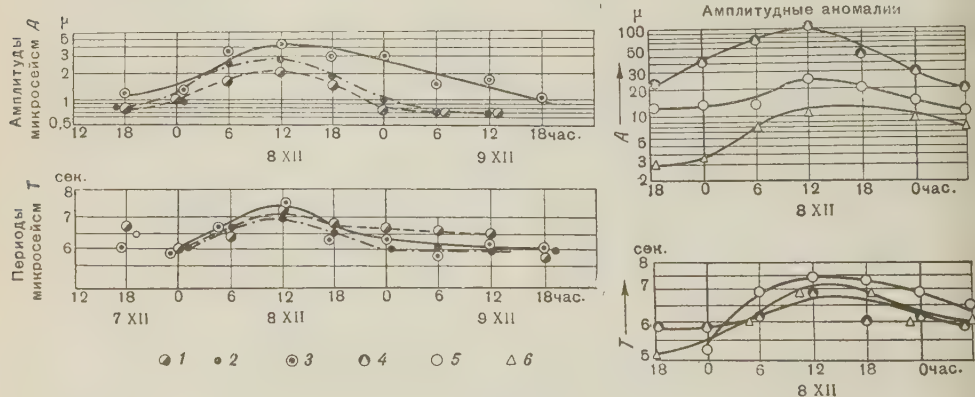


Рис. 4. Декабрь 1957 г. 1 — Резолют, 2 — Норд, 3 — Халле, 4 — Рейкьявик, 5 — Дебилт, 6 — Дархем

Акурейри, Дархем, Уппсала. 19 I на графике периодов микросейсм видны три различных процесса; их ведут группы станций Уппсала, Апатиты, Кируна ( $T = 6-7$  сек.), Дархем, Акурейри ( $T = 5,5$  сек.) и Дебилт ( $T =$

= 4,5 сек.). Для локации источников возбуждения этих сведений недостаточно.

На рис. 3 по стрелке показано движение циклона 7—8 XII 1957 г., который прошел с запада на восток примерно на широте  $55^{\circ}$  N. Показана локация источника возбуждения микросейсм по сейсмостанциям Халле, Норд, Резолют. Четкая картина синхронизма видна на графиках периодов (рис. 4). В 18 час. 7 XII развитие микросейсмического шторма еще не началось. В 00; 06 и 12 час. видны большие области, которые отстают от замкнутых изобар минимального давления циклона. В 18 час. 8 XII циклон на суше. Область возбуждения получается южнее, т. е. можно предположить, что площадь волнения увеличивается. Нисходящие ветви амплитудных кривых соответствуют времени, когда циклон выходит на сушу. Замечено, что локация источника микросейсм в этот промежуток времени получается несколько неопределенной. При построениях нельзя было использовать аномальные амплитуды на записях станций Рейкьявик, Дархем, Дебилт (рис. 4). Выбор сейсмостанций должен был осуществляться так, чтобы не было искажающих эффектов, обусловленных резонансом подстилающих пород (см., например <sup>(6)</sup>). Рейкьявик пишет амплитуды до 100  $\mu$ , а рядом лежащие исландские станции Акурейри, Вик имеют амплитуды на один порядок меньше. Дебилт и Дархем дают несоответствие закону убывания амплитуд — в зависимости от расстояний до источника возбуждения. Дархем имеет амплитуды в 2 раза меньше, чем Дебилт, хотя, казалось бы, должна быть обратная картина.

Рассмотрев значительный статистический материал и сравнивая интенсивности в разных пунктах, можно выделить группы сейсмостанций, находящихся в одинаковых геологических условиях. Это поможет еще уточнить локацию источника микросейсм и дать сведения о строении грунтов. При всех построениях были использованы стандартные сводки микросейсм различных станций без применений какой-либо специальной аппаратуры.

Автор выражает глубокую благодарность Е. Ф. Саваренскому за помощь и советы в этой работе.

Сейсмическая станция Махачкала  
Института физики Земли им. О. Ю. Шмидта  
Академии наук СССР

Поступило  
28 XI 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> M. S. Longuet-Higgins, Phil. Trans. Roy. Soc. London, A **243**, № 857 (1950).  
<sup>2</sup> Н. В. Вешняков, Изв. АН СССР, сер. геофиз., № 8, 1020 (1958). <sup>3</sup> Ф. И. Мо-  
нахов, Вестн. АН СССР, № 9, 41 (1955). <sup>4</sup> Ф. И. Мо на х о в, И. П. П а с е ч н и к,  
Н. В. Ш е б а л и й, Сейсмические и микросейсмические наблюдения на советских стан-  
циях в период МГТ, Изд. АН СССР, 1959. <sup>5</sup> В. Н. Т а б у л е в и ч, Изв. АН СССР,  
сер. геофиз., № 11, 1694 (1959). <sup>6</sup> Е. Ф. С а в а р е н с к и й, Изв. АН СССР, сер. гео-  
физ., № 10, 1441 (1959).



А. А. ЧЕРНОВ

## К ТЕОРИИ НЕРАВНОВЕСНОГО ЗАХВАТА ПРИМЕСЕЙ ПРИ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ\*

(Представлено академиком А. В. Шубниковым 26 I 1960)

Секториальное строение кристаллов<sup>(1)</sup> свидетельствует о том, что концентрации примесей во всех пирамидах роста, за исключением, быть может, какой-либо одной, не являются равновесными. Поэтому для их определения недостаточно термодинамических соображений, а требуется учет кинетических эффектов, одному из которых посвящена предлагаемая заметка.

При термодинамически равновесном распределении примеси ее концентрация не одинакова внутри кристалла, а имеет по крайней мере три, вообще говоря, различных значения: концентрация в объеме кристалла, концентрация в его поверхностном слое и концентрация вдоль ступеней на поверхности (рис. 1). Если скорость роста кристалла много меньше скорости диффузии примеси в нем, что во всех трех упомянутых «фазах» (трехмерной, двумерной и одномерной) концентрации примеси равны равновесным значениям.

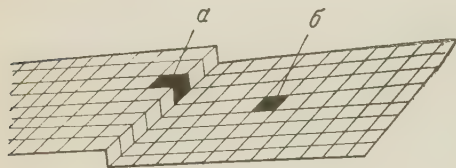


Рис. 1. Схема различных положений атома примеси (черный квадрат): *а* — в ступени, *б* — в поверхностном слое

При больших скоростях роста равновесие успевает установиться лишь в поверхностном слое и в ступенях. Но по мере отложения новых слоев вещества прежние поверхностные слои становятся объемными, и концентрация примеси в них, т. е. в объеме кристалла, перестает быть равновесной. Аналогичное рассуждение справедливо для перемещающихся в процессе роста ступеней. Наконец, возможны такие условия кристаллизации, при которых не достигается ни одна из трех указанных выше концентраций.

Когда диффузия примеси в кристалле идет медленно, например при низких температурах, получившееся неравновесное распределение примеси «замораживается» и сохраняется надолго. Если же коэффициент диффузии имеет значительную величину (при высоких температурах), то примесь, стремясь к равновесному распределению, будет диффундировать из кристалла или в кристалл. С таким случаем имел дело Холл<sup>(2)</sup> в своих экспериментах по определению коэффициента неравновесного захвата примесей в германии и кремнии.

Здесь будет проведено вычисление коэффициента захвата примеси в следующих предположениях: кристалл растет за счет последовательного отложения на его поверхности новых слоев вещества одинаковой толщины и через равные промежутки времени. Скорость перемещения ступеней, которыми оканчиваются эти слои, бесконечно велика по сравнению со скоростью диффузии примеси в кристалле.

\* Доложено на Втором всесоюзном совещании по росту кристаллов в марте 1959 г.

Пусть  $c(x, t)$  — концентрация примеси в кристалле;  $c_0(x)$  — ее равновесное значение;  $u(x, t) = c(x, t) - c_0(x)$ ;  $c_1$  — начальная концентрация примеси в новом слое в момент  $t = 0$ ;  $h$  — толщина каждого из откладывающихся слоев;  $V$  — нормальная скорость роста грани. Тогда в течение про-

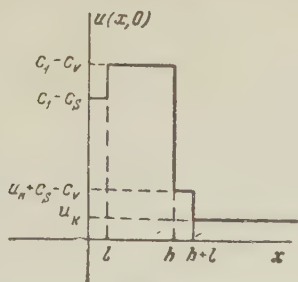


Рис. 2. Распределение концентрации в кристалле в первый момент после отложения нового слоя

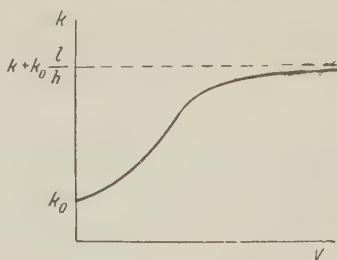


Рис. 3. Зависимость коэффициента неравновесного захвата примеси от скорости роста кристалла

межутка времени между отложениями последующих слоев, т. е. при  $0 < t < \tau = h/V$ , распределение примеси в кристалле описывается решением следующей задачи:

$$\frac{\partial u}{\partial t} = D \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}; \quad (1)$$

$$\frac{\partial u}{\partial x} = pu \quad \text{при } x = 0; \quad (2)$$

$$u(x, 0) = \begin{cases} c_1 - c_0(x), & 0 < x < h, \\ c_\tau(x), & x > h. \end{cases} \quad (3)$$

Коэффициент  $p$  в (2) характеризует скорость обмена частицами примеси между поверхностным слоем кристалла и средой.

В силу периодичности задачи во времени с периодом  $\tau$

$$c_\tau(x) = c(x - h, \tau) \equiv u(x - h, \tau) + c_0(x - h). \quad (4)$$

В качестве приближения к истинному равновесному распределению примеси в кристалле мы примем следующую функцию  $c_0(x)$ :

$$c_0(x) = \begin{cases} c_s, & 0 < x < l, \\ c_v, & x > l, \end{cases} \quad (5)$$

где  $l$  — толщина приповерхностного слоя, в котором равновесная концентрация примеси  $c_s$  отличается от равновесной концентрации  $c_v$  в объеме. Следовательно (см. рис. 2):

$$u(x, 0) = \begin{cases} c_1 - c_s, & 0 < x < l, \\ c_1 - c_v, & l < x < h, \\ u(x - h, \tau) + c_s - c_v, & h < x < h + l, \\ u(x - h, \tau), & x > h + l. \end{cases} \quad (6)$$

Решение уравнения (1) с краевым условием (2) и начальным условием (6) имеет вид

$$u(x, t) = \int_0^\infty G(x, \xi, t) u(\xi, 0) d\xi, \quad (7)$$

где функция Грина

$$G(x, \xi, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi Dt}} \left\{ \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4Dt}\right] + \exp\left[-\frac{(x+\xi)^2}{4Dt}\right] - \right. \\ \left. - 2p \int_0^\infty \exp\left[-ps - \frac{(x+\xi+s)^2}{4Dt}\right] ds \right\}.$$

Пользуясь периодичностью задачи во времени с периодом  $\tau$ , получим следующее интегро-разностное уравнение для определения функции  $u(x, \tau)$ :

$$u(x, \tau) = \int_h^\infty [u(\xi - h, \tau) + c_0(\xi - h) - c_0(\xi)] G(x, \xi, \tau) d\xi + \int_0^h [c_1 - c_0(\xi)] G(x, \xi, \tau) d\xi. \quad (8)$$

Поскольку точное решение этого уравнения найти, по-видимому, сложно, мы ограничимся нулевым приближением, приняв

$$u = u_k = \text{const.}$$

Для определения неизвестной постоянной  $u_k$  воспользуемся следующим рассуждением. При отложении нового слоя толщины  $h$  в кристалл попадает примесь в количестве  $c_1 h$ . За время  $\tau$  из кристалла выходит при-

месь в количестве  $-D \int_0^\tau \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0} dt$ . С другой стороны, согласно определению  $u$ , изменение количества примеси в кристалле за время от  $t = 0$  до  $t = \tau$  равно  $\int_0^\infty [u_k + c_0(x)] dx - \int_h^\infty [u_k + c_0(x - h)] dx = (u_k + c_v) h$ . Следовательно,

$$c_1 h - D \int_0^\tau \frac{\partial u}{\partial x} \Big|_{x=0} dt = (u_k + c_v) h. \quad (9)$$

После преобразования этого выражения при помощи (7) получим

$$u_k [h + g(h)] = c_1 [h - g(0) + g(h)] + c_v [g(l) - g(h + l) - h] + c_s [g(0) - g(l) + g(h + l)], \quad (10)$$

где

$$g(b) = \frac{1}{p} \exp \left[ -\frac{b^2}{4D\tau} \right] \exp \left[ \left( \frac{b}{2\sqrt{D\tau}} + p\sqrt{D\tau} \right)^2 \right] \text{erfc} \left( \frac{b}{2\sqrt{D\tau}} + p\sqrt{D\tau} \right) - \left( b + \frac{1}{p} \right) \text{erfc} \left( \frac{b}{2\sqrt{D\tau}} \right) + 2\sqrt{\frac{D\tau}{\pi}} \exp \left[ -\frac{b^2}{4D\tau} \right]. \quad (11)$$

Чтобы теперь получить среднее по объему кристалла значение коэффициента  $k$  захвата примеси, нужно разделить среднюю концентрацию примеси в кристалле  $u_k + c_v$  на концентрацию примеси в жидкой фазе  $c_L$ . Выражения (10) и (11) можно упростить в двух предельных случаях малых и больших скоростей роста кристалла  $V = h/\tau$ . Именно, обозначая  $k_0 = c_v/c_L$ ,  $k_s = c_s/c_L$ ,  $k_1 = c_1/c_L$ , получим следующие формулы для коэффициента захвата:

$$k = k_0 + (k_s - k_0) \frac{lV}{4D} + (k_1 - k_0) \left( h + \frac{2}{p} \right) \frac{V}{4D} \quad \text{при } V \ll \frac{D}{h}; \quad (12)$$

$$k = k_1 + k_0 \frac{l}{h} - (k_1 - k_s) \frac{pD}{V} \quad \text{при } V \gg \frac{D}{h}. \quad (13)$$

Необходимо подчеркнуть, что использование (12) и (13) имеет смысл лишь при таких скоростях  $V$ , когда не нарушается использованное в начале предположение о мгновенности отложения нового слоя вещества. Поскольку, однако, скорость перемещения ступени существенно превышает нормальную скорость роста  $V$ , формулы (12) и (13) могут применяться в широком интервале значений  $V$ .

Коэффициент  $k_1$ , входящий в (12) и (13), не является постоянным и должен зависеть от скорости роста по закону, аналогичному (12) и (13). Действительно, высокая ступень может быть представлена как скопление параллельных друг другу элементарных монокристаллических ступеней, и вычисление  $k_1$  сводится к решению только что рассмотренной задачи с заменой  $h$  на высоту элементарной ступени, а  $k_1$  — на коэффициент захвата примеси этой ступенью. Поэтому при малых скоростях роста третий член в (12) в действительности квадратичен по  $V$ , а вся кривая зависимости  $k(V)$  будет иметь характер, изображенный на рис. 3.

Важным следствием (12) и (13) является возможность определения зависимости коэффициента захвата от кристаллографической ориентации грани. Эта зависимость входит прежде всего через величины  $k_s$  и  $k_1$ . От индексов растущей поверхности зависят также значения параметра  $\rho$  и коэффициента диффузии  $D$ , определяющие величину коэффициента захвата примеси этой поверхностью. Так как главные значения тензора диффузии могут отличаться друг от друга в несколько раз, анизотропия диффузии должна существенно сказываться на неравновесной части коэффициента захвата.

Весьма важным следствием (12) и (13) является, по нашему мнению, зависимость коэффициента захвата примеси от высоты ступеней  $h$ , которая представляет собой одну из главных характеристик ступенчатой структуры поверхности кристалла. В силу этого факторы, влияющие на ступенчатую шероховатость грани (поверхностная энергия<sup>(3)</sup>, пересыщение<sup>(3,4)</sup>, температура, примеси и т. д.), могут менять коэффициент захвата. Ступенчатая структура поверхности кристалла должна быть в этом случае посредником между условиями роста кристалла и его свойствами. Поскольку, однако, (12) и (13) получены для простейшей модели равноотстоящих ступеней одинаковой высоты, уточнение сделанного вывода требует решения задачи для произвольной функции распределения ступеней по высотам<sup>(5)</sup> и по расстояниям друг от друга.

Институт кристаллографии  
Академии наук СССР

Поступило  
25 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Г. Г. Леммлейн, Секториальное строение кристаллов. Изд. АН СССР, 1948  
<sup>2</sup> R. N. Hall, J. Phys. Chem., **57**, № 8, 836 (1953). <sup>3</sup> И. М. Лифшиц, А. А. Чернов, Кристаллография, **4**, 5, 788 (1958). <sup>4</sup> А. А. Чернов, Е. Д. Дукова, Кристаллография, № 4 (1960). <sup>5</sup> А. А. Чернов, ДАН, **117**, № 6, 983 (1957).



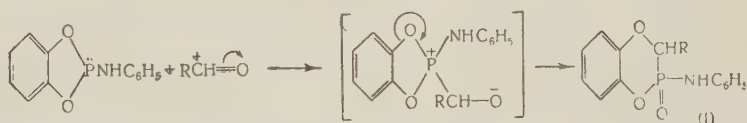


В. С. АБРАМОВ и Н. А. ИЛЬИНА

# РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ С АМИДАМИ ФОСФОРИСТЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком Б. А. Арбузовым 23 I 1960)

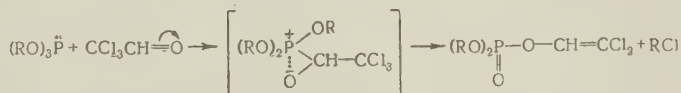
Альдегиды и кетоны реагируют с эфирами фосфористых кислот и диалкилфосфористыми кислотами и образуют эфиры  $\alpha$ -алкоксиалкилфосфиновых кислот в первом случае (<sup>1</sup>) и эфиры  $\alpha$ -оксиалкилфосфиновых кислот во втором (<sup>2</sup>). Недавно реакция альдегидов и кетонов была распространена амидами фосфористых кислот и было показано, что анилиды фосфористых кислот реагируют с альдегидами и кетонами с образованием анилидоэфиров  $\alpha$ -алкоксиалкилфосфиновых кислот (<sup>3</sup>) по схеме:



Такое течение реакции подтверждается данными омыления продукта I, в результате которого получают пирокатехин, анилин и соответствующую  $\alpha$ -оксиалкилфосфиновую кислоту.

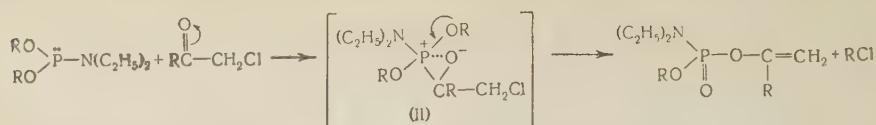
Другая возможная реакция альдегидов или кетонов с амидогруппой амидов фосфористых кислот, по-видимому, не идет, так как никаких других продуктов, кроме небольших количеств смолы, получено не было. Однако для проверки последнего утверждения желательно было изучить реакции альдегидов и кетонов с дизамещенными амидами фосфористых кислот. Оказалось, что альдегиды и кетоны вступают в реакцию с диэтиламидами фосфористых кислот (<sup>4</sup>). Особенно легко, с выделением тепла, диалкиламидами фосфористых кислот реагируют с галоидзамещенными карбонильными соединениями, такими как хлораль, хлорацетон, симметричный дихлор-ацетон и др.

Эфиры фосфористой кислоты с галоидзамещенными альдегидами и кетонами, как было показано рядом химиков (<sup>5</sup>), реагируют с образованием смешанных эфиров фосфорной кислоты. Первичная атака фосфита осуществляется электрофильным атомом углерода карбонильной группы с образованием промежуточного трехчленноциклического соединения, которое распадается с отщеплением галоидного алкила и образованием смешанных диалкилвиниловых эфиров фосфорной кислоты по схеме:



Хлораль, хлорацетон,  $\alpha$ -хлорциклогексанон и др. легко вступают в реакцию с диэтиламидами фосфористых кислот и образуют амидоалкилвиниловые эфиры фосфорной кислоты. Реакция протекает аналогично реакции эфиров фосфористой кислоты и, по-видимому, начинается атакой атома фосфора, несущего неподеленную пару электронов, электрофильным атомом углерода карбонильной группы с образованием промежуточного соеди-

нения (II) и заканчивается превращением в амидоэфир фосфорной кислоты с отщеплением галоидного алкила.



Амидоалкилвиниловые эфиры фосфорной кислоты — бесцветные подвижные жидкости, почти без запаха (см. табл. 1).

Таблица 1

Формула амидоэфира фосфорной кислоты	Т. кип., °C/мм	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	MR		Выход, %
				найд.	выч.	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OCH}=\text{CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	116—117/3	1,4646	1,2323	58,79	58,08	60
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OCH}=\text{CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	112—114/3	1,4600	1,2118	62,33	62,69	62
$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OC}=\text{CH}_2 \\ \parallel \quad \quad \quad   \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	120—122/3	1,4545	1,1178	61,98	62,45	78
$\begin{array}{c} \text{н-с-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OCH}=\text{CCl}_2 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	124—125/6	1,458	1,1889	66,63	67,31	65
$\begin{array}{c} \text{н-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OC}=\text{CH}_2 \\ \parallel \quad \quad \quad   \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	142—143/10	1,4545	1,0932	66,82	67,05	75
$\begin{array}{c} \text{н-C}_3\text{H}_7\text{O} \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OC}=\text{CH}_2 \\ \parallel \quad \quad \quad   \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	105—106/5	1,4380	0,9971	61,84	62,29	51
$\begin{array}{c} \text{н-C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OCH}=\text{CCl} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	131—133/3	1,4590	1,1527	72,13	71,93	63
$\begin{array}{c} \text{н-C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OC}=\text{CH}_2 \\ \parallel \quad \quad \quad   \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	144—146/5	1,4550	1,0750	71,62	71,68	67
$\begin{array}{c} \text{н-C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{OC}=\text{CH}_2 \\ \parallel \quad \quad \quad   \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$	110—112/4	1,4340	0,9905	66,30	66,82	62
$\begin{array}{c} \text{н-C}_4\text{H}_9\text{O} \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \text{---} \text{P} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	160—161/6	1,4644	1,0275	77,69	78,47	60

Амидоалкилвиниловые эфиры присоединяют бром. Непределенность, определенная бромид-броматным методом для диэтиламидобутилизопренилового эфира фосфорной кислоты, равняется 100%. При наличии хлора в винильном радикале определение непределенности не дает удовлетворительных результатов.

Попытки установить строение полученных продуктов методом перезтерификации (<sup>6</sup>) не привели к положительным результатам. При кипячении диэтиламидобутил-изопропенилового эфира и диэтиламидобутил- $\alpha$ -метил- $\beta$ -хлорвинилового эфира фосфорной кислоты с избытком бутилового спирта в присутствии алкоголята натрия или фосфорной кислоты перезтерификации не происходит, эфиры из реакции возвращаются неизменными. По-видимому, наличие диэтиламидогруппы, связанной с атомом фосфора, оказывает влияние на реакцию перезтерификации смешанных алкиламидоэфиров. Реакция перезтерификации изучается.

Диамидоэфиры фосфористых кислот вступают в реакцию с альдегидами и кетонами аналогично амидоэфирам. ) |

Казанский химико-технологический институт  
им. С. М. Кирова

Поступило  
21 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Абрамов, ДАН, **95**, 991 (1954). <sup>2</sup> В. С. Абрамов, ДАН, **73**, 487 (1950). <sup>3</sup> В. С. Абрамов, Н. А. Ильина, ДАН, **125**, 1027 (1959). <sup>4</sup> В. А. Арбузов, П. И. Алимов, О. Н. Федорова, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 932. W. Rekow, E. Koscow, K. Knoevenagel, Ber., **88**, 662 (1955); J. F. Allen, O. H. Jonson, J. Am. Chem. Soc., **77**, 2871 (1955); А. Н. Пудовик, Химия и применение фосфорорганических соединений, Изд. АН СССР, 1957, стр. 248. <sup>6</sup> А. Н. Пудовик, ЖОХ, **26**, 1426 (1956).



М. С. БАРВИНОК, В. С. КУПРИН, В. В. МАЗУРЕК и Г. И. СЕМЕНОВ

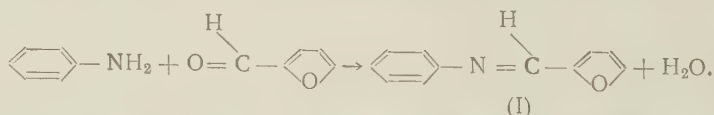
## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ФУРФУРОЛ-АНИЛИНОВЫХ СМОЛ

(Представлено академиком И. В. Тананаяевым 29 I 1960)

Получение фурфурол-анилиновых смол в литературе описано давно <sup>(1)</sup>. Они нашли применение для приготовления лаков и при химической стабилизации грунтов <sup>(2)</sup>. Однако химизм процесса образования смол из фурфурола и анилина в литературе не освещался. Для изучения этого процесса мы использовали методы физико-химического анализа в сочетании с химическими и физическими методами исследования. При этом мы рассматривали светопоглощающие свойства системы, вязкость и тепловой эффект. Исходными веществами служили: анилин, фурфурол, ацетон и толуол (ч. д. а.), соляная кислота (х. ч.). Светопоглощение ацетоновых растворов измерялось фотоспектральным спектрофотометром СФ-4, вязкость — вискозиметром Гепплера (модель для прецизионных измерений), тепловой эффект — в калориметре <sup>(3)</sup>. Инфракрасные спектры снимались на автоматическом спектрометре ИКС-2. Чтобы проследить взаимодействие фурфурола с анилином в начале процесса смолообразования, была исследована система фурфурол — анилин — ацетон — HCl, сумма фурфурола и анилина 20 мол.%, HCl 0,0015 мол. %.

Изучалось светопоглощение системы. Ацетоновые растворы фурфурола и анилина смешивались в различных соотношениях. HCl прибавлялся в виде конц. соляной кислоты к растворам анилина в ацетоне. Светопоглощение растворов измерялось спустя полчаса после смешения, когда оно приобретало значение, оставшееся неизменным в течение продолжительного времени.

Результаты измерений представлены на рис. 1. На кривой оптическая плотность — состав (кривая 1,  $\lambda = 560$  м $\mu$ ) наблюдается особая точка, отвечающая взаимодействию фурфурола с анилином в мольном отношении 1 : 1, которая наиболее отчетливо проявляется в области спектра 530—560 м $\mu$ . Образование соединения из 1 моля фурфурола и 1 моля анилина на первой стадии смолообразования отвечает фурфуранилу (I) <sup>(4)</sup>



Для изучения более глубокой стадии смолообразования была исследована система фурфурол — анилин — HCl — ацетон, сумма фурфурола и анилина 20 мол.%, HCl 0,012 мол. %.

Однако в этом случае перед приготовлением ацетоновых растворов смеси фурфурол — анилин — HCl различного состава нагревались при 40° в течение 7 час. Нагревание фурфурол-анилиновых смесей и увеличение концентрации HCl способствует углублению процесса смолообразования. Диаграмма оптическая плотность — состав в этом случае (кривая 2,  $\lambda = 565$  м $\mu$ ) имеет более сложный характер. На кривых оптическая плотность — состав наблюдаются замечательные точки, отвечающие мольным отношениям 2 : 1; 1 : 1; 1 : 2; 1 : 4. Эти точки подтверждаются на диаграмме оптическая плотность — состав при изучении разреза с суммой фурфурола и анилина 40 мол. % (кривая 3,  $\lambda = 570$  м $\mu$ ).

Вязкость исследованной системы фурфурол — анилин — HCl (HCl 0,012 мол. %) измерялась при 60°, когда фурфурол-анилиновые смолы находятся в вязко-текучем состоянии.

На кривых вязкость — состав наблюдается особая точка в виде острого максимума, отвечающего взаимодействию фурфурола и анилина в мольном отношении 1 : 2 (кривая 4). Вязкость системы в этой точке почти в тысячу раз превышает вязкость исходных компонентов. Эта особая точка не изменяет абсциссы (состава) при прибавлении индифферентного вещества — толуола, хотя вязкость системы при этом уменьшается.

Для построения диаграммы тепловой эффект — состав была изучена система фурфурол — анилин — HCl (HCl 0,048 мол. %). При меньшем содержании HCl процесс смолообразования протекает медленно, что затрудняет измерение тепловых эффектов. На кривой тепловой эффект — состав (кривая 5) наблюдается особая точка, отвечающая взаимодействию фурфурола с анилином в мольном отношении 1 : 2 (тепловой эффект выражен в калориях на моль смеси). Таким образом, особая точка, отвечающая взаимодействию фурфурола с анилином в мольном отношении 1 : 2, подтверждается на диаграммах состав — свойство при изучении ряда свойств: светопоглощения теплового эффекта и вязкости. Смолы, отвечающие этой особой точке, являются наилучшими стабилизаторами грунтов (2).

Методами химического исследования (анализ, синтез, количественное гидрирование) и изучением инфракрасных спектров нами установлено, что данной особой точке отвечают два химических соединения, из которых одно путем циклизации превращается в другое.

На основании указанного схему более глубокой стадии смолообразования можно представить в следующем виде:

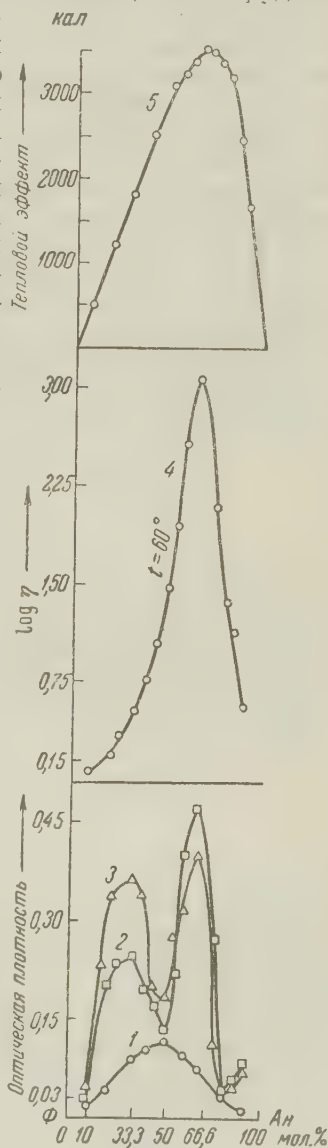
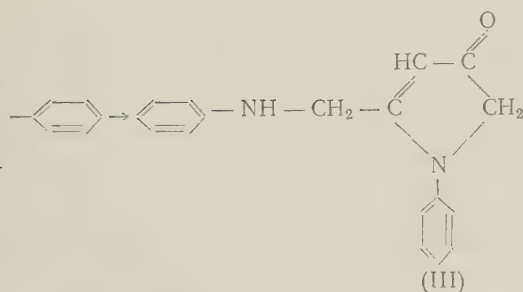
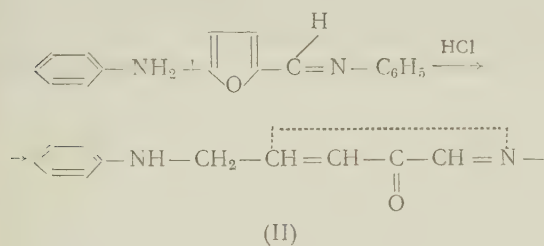


Рис. 1

Соединение III было нами выделено из смолы в виде бесцветных кристаллов с т. пл. 144°. Следует отметить, что такое соединение было получено ранее в несколько иных условиях Мак Гоуэном. Последний приписал ему

формулу строения с тетрагидропиридиновым кольцом<sup>(5)</sup>. Однако при изучении нами и.-к. спектра этого соединения и продукта его гидрирования (с 1 г-мол.  $H_2$ ) оказалось, что частота поглощения  $C=O$  смещается от нормального значения для ненапряженных циклов ( $1712\text{ см}^{-1}$ ) к значению, характерному для пятичленных циклов ( $1742\text{ см}^{-1}$ ), при одновременном исчезновении частоты  $C=C$ . На частоту валентного колебания  $C=O$  в III оказывают влияние два эффекта: с одной стороны, эффект сопряжения, снижающий частоту, с другой — напряженность пятичленного цикла, повышающая ее. Поэтому частота  $C=O$  в III имеет нормальное значение и не показывает сопряжения. В у.-ф. спектре соединения III наблюдается слабое сопряжение (при  $\lambda = 300\text{ м}\mu$  коэффициент экстинкции снижается от 9100 у III до 4660 у продукта его гидрирования).

Соединение III выделить из смолы не удалось, но был получен продукт его гидрирования (с 1 г-мол.  $H_2$ ) в виде почти бесцветных кристаллов (светло-коричневых) с т. пл.  $83-83,5^\circ$ . Элементарный анализ и молекулярный вес отвечают формуле  $C_{17}H_{18}ON_2$ .

Продукт гидрирования III, отвечающий той же самой эмпирической формуле, имеет т. пл.  $114,5-115^\circ$ . Гидрирование в обоих случаях проводилось в одинаковых условиях: катализатор  $Pd/CaCO_3$ , растворитель этилацетат, давление нормальное, температура  $\sim 18^\circ$ .

В результате проведенного исследования можно считать, что фурфурол-анилиновые смолы (состава 1:2) представляют собою смесь низкомолекулярных соединений II и III, кристаллизация которых затруднена за счет нециклической формы II.

Выполненное нами исследование показывает плодотворность комплексного подхода к изучению систем методами физико-химического анализа в сочетании с другими методами исследования.

Поступило  
20 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Slenhouse, Ann., **35**, 301 (1840); G. Mains, M. Phillips, Chem. Met. Eng., **24**, 661 (1924). <sup>2</sup> К. Эллис, Химия синтетических смол ГОНТИ, 1938, стр. 785; М. Т. Кострико, Вопросы теории гидрофобизации грунтов, Л., 1957, стр. 70. <sup>3</sup> В. Оствальд, Р. Лютер, К. Друкер, Физико-химические измерения, ч. 1, Л., 1935, стр. 337. <sup>4</sup> G. de Chaumont, Ann., **271**, 11 (1892). <sup>5</sup> J. C. MacGowan, J. Chem. Soc., **1949**, 777; **1954**, 4032. <sup>6</sup> Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1957.

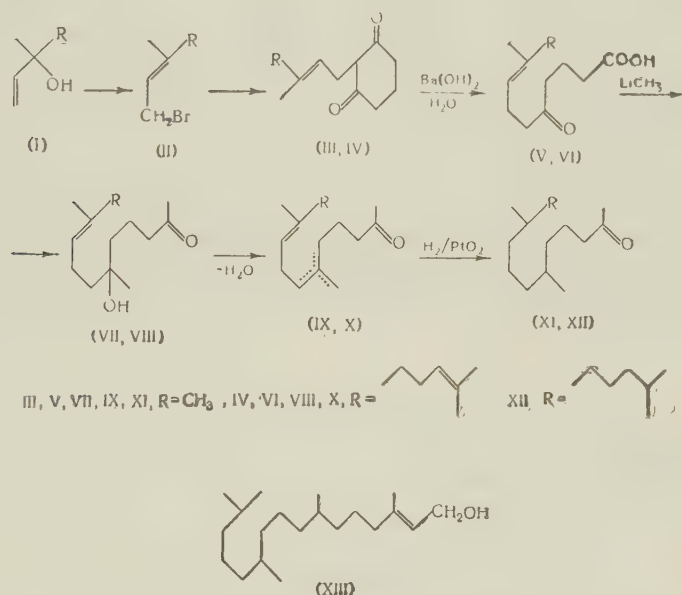
В. И. ГУНАР и С. И. ЗАВЬЯЛОВ

# НОВЫЙ СИНТЕЗ ФИТОЛА

(Представлено академиком Б. А. Казанским 12 II 1960)

В одной из предыдущих работ <sup>(1)</sup> нами было осуществлено алкилирование дигидрорезорцина пренилбромидом (II) и в результате с выходом около 50 % получен ряд циклических  $\beta$ -дикетонов, содержащих изопrenoидные цепи.

В настоящей статье показано, что эти производные дигидрорезорцина могут быть использованы в синтезе фитола (XIII) и других изопrenoидных соединений.



При гидролитическом расщеплении 2-пренил- и 2-геранилдигидрорезорцинов (III) и (IV) с высокими выходами образовались соответствующие кетокислоты (V) и (VI), которые, гладко вступали в реакцию с избытком литийметила с участием обеих функциональных групп. При дегидратации полученных при этом кетоспиртов (VII) и (VIII) с помощью бисульфата калия и последующем исчерпывающем гидрировании непредельных кетонов (IX) и (X) над окисью платины выделены известные кетоны — тетрагидрогеранилацетон (XI) и гексагидрофарнезилацетон (XII) <sup>(2)</sup>, синтезированные ранее другими способами. Согласно <sup>(3)</sup> и данным одного из нас <sup>(2)</sup>, кетон (XII) может быть легко превращен в фитол (XIII).

Таким образом, нами разработан новый метод синтеза изопrenoидных соединений, который дает возможность наращивать цепочку виниловых спиртов (I) на 8 углеродных атомов и получать с высокими выходами кетоны типа (XI) и (XII).



Получение тетрагидрогеранилацетона (XI). К раствору литийметила, приготовленному из 5,5 г (0,79 г-ат.) лития, 56,3 г (0,39 моля) йодистого метила и 300 мл абс. эфира, при перемешивании прибавили 15 г (0,07 моля) 5-кето-9-метил-8-деценной кислоты (V) (т. пл. 41—42°) в 150 мл абс. эфира. Реакционную смесь кипятили в течение 1 часа и затем обработали льдом. Из эфирного слоя выделили 15 г неочищенного кетоспирта (VII), содержащего 98% карбонильного соединения\*.

Смесь полученного кетоспирта (VII) и 1 г бисульфата калия нагрели в вакууме 60 мм до 120°, а затем в течение 20 мин. температуру повысили до 160°. Продукт дегидратации разбавили эфиром, промыли водой и после удаления растворителя получили 10,7 г непредельного кетона (IX) с т. кип. 107—112° при 7 мм и  $n_D^{20}$  1,4705, содержащего 85% карбонильного соединения.

Найдено %: С 80,36; 80,48; Н 11,29; 11,53  
 $C_{13}H_{22}O$ . Вычислено %: С 80,35; Н 11,41

По литературным данным геранилацетон имеет т. кип. 133—135° при 20 мм и  $n_D^{20}$  1,4664<sup>(2)</sup>.

При гидрировании 10,9 г непредельного кетона (IX) в метаноле над окисью платины (744 мм, 20°) поглотилось два эквивалента водорода (2,7 л). В результате получили 9,6 г тетрагидрогеранилацетона (XI) с т. кип. 103—108° при 7 мм и  $n_D^{20}$  1,4375, содержащего 84% карбонильного соединения. Семикарбазон плавится при 95—96° и не дает депрессии температуры плавления с заведомым образцом. В литературе<sup>(2)</sup> для тетрагидрогеранилацетона приведены следующие константы: т. кип. 95—97° при 4 мм,  $n_D^{20}$  1,4334, семикарбазон, т. пл. 95—96°.

Получение гексагидрофарнезилацетона (XII). К раствору 350 г гидрата окиси бария в 2 л воды прибавили 70 г (0,28 моля) 2-геранилдигидрорезорцина (IV) (т. пл. 101—104°)<sup>(1)</sup> и кипятили при перемешивании 12 час. После охлаждения и подкисления конц. HCl (по конго) из реакционной смеси экстрагировали эфиром 54,4 г 5-кето-9,13-диметил-8,12-тетрадекадиеновой кислоты (VI) с т. кип. 181—184° при 0,05 мм,  $n_D^{20}$  1,4833.

Найдено %: С 71,88; 72,24; Н 9,84; 9,97  
 $C_{16}H_{24}O_2$ . Вычислено %: С 72,14; Н 9,84

S-Бензилтиурониевая соль плавится при 121—122° (из водного метанола).

Найдено %: N 6,87; 6,83  
 $C_{24}H_{36}O_3N_2S$ . Вычислено %: N 6,48

Аналогично, при действии литийметила (3,26 г (0,48 г-ат.) лития и 33,4 г (0,23 моля) йодистого метила) на 12,2 г (0,046 моля) 5-кето-9,13-диметил-8,12-тетрадекадиеновой кислоты (VI) и последующей дегидратации кетоспирта (VIII), содержащего 97% карбонильного соединения, получили 9,4 г непредельного кетона (X) с т. кип. 120—125° при 0,05 мм и  $n_D^{20}$  1,4811, содержащего 90% карбонильного соединения.

Найдено %: С 82,03; 82,29; Н 11,66; 11,62  
 $C_{18}H_{30}O$ . Вычислено %: С 82,38; Н 11,52

По литературным данным<sup>(2)</sup> фарнезилацетон имеет т. кип. 143—144° при 0,42 мм и  $n_D^{20}$  1,4810.

\* Здесь и далее по данным оксимирования.

12,3 (0,047 моля) непредельного кетона (X) гидрировали в метаноле над  
кисью платины (738 мл, 20°). После поглощения трех эквивалентов водо-  
рода (3,5 л) выделили 12,1 г гексагидрофарнезилацетона (XII) с т. кип. 107—  
110° при 0,05 мм и  $n_D^{20}$  1,4458, содержащего 88% карбонильного соединения.

Найдено %: С 80,80; 80,57; Н 13,70; 13,56  
C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O. Вычислено %: С 80,52; Н 13,52

Семикарбазон плавится при 68—69° и не дает депрессии т. пл. с заведо-  
мым образцом (т. пл. 68—69°) <sup>(3)</sup>. По литературным данным <sup>(2)</sup> гексагидро-  
фарнезилацетон имеет следующие константы: т. кип. 120—123° при 1 мм,  
 $n_D^{20}$  1,4445, семикарбазон, т. пл. 69—70°.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
19 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. И. Гунар, С. И. Завьялов, А. И. Кротов, Изв. АН СССР, ОХН,  
1959, № 2, 358. <sup>2</sup> И. Н. Назаров, Б. П. Гусев, В. И. Гунар, ЖОХ, 28,  
1444 (1958). <sup>3</sup> F. Fischer, K. Lowenberg, Ann., 475, 183 (1929); 464, 69 (1928).

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ, Г. М. ПАНЧЕНКОВ и В. И. ЛАЗАРЕВ

# ГИДРИРОВАНИЕ 2-МЕТИЛБУТЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНОВОЙ ЧЕРНИ В СРЕДЕ ДЕЙТЕРИРОВАННОГО СПИРТА

Многочисленные исследователи реакции гидрирования на платиновом катализаторе отмечали существенное влияние природы растворителя на скорость, а иногда и на направление этой реакции (<sup>1-7</sup>). Было показано, что в протолитических растворителях по сравнению с нейтральными происходит значительное ускорение реакции гидрирования некоторых соединений, причем их ускоряющее действие в большинстве случаев пропорционально подвижности водородного атома в молекуле растворителя. Для ряда других соединений такой зависимости не наблюдалось (<sup>5-7</sup>). На этом основании

Таблица 1

Результаты опытов по изотопному обмену между дейтерированным спиртом и веществами, участвующими в реакции гидрирования 2-метилбутена-1 на платиновом катализаторе

№№ опытов	Навеска катализатора, г	Давление, мм рт. ст.	Продолж. опыта, час.	Содерж. монодейтеропродукта, %
4	0,2081	742	3,00	2
5	0,2036	736	2,30	—
6	0,2036	737	2,50	2,2
11	1,1952	746	9,10	2,3
13	0,1957	без водор.	3,00	0,67
14	0,1966	735	1,20	2,4
15	0,2035	без водор.	3,15	0,0
16	0,2084	736	—	3,4

Примечание. В опыте № 5 — растворитель  $C_2H_5OH$ . В опыте № 6 использовался катализатор после опыта № 5. В опыте № 15 изучался обмен 2-метилбутена-1 с  $C_2H_5OD$ ; использовалось 3 мл изопентана. В опыте № 16 изучался обмен  $H_2$  с  $C_2H_5OD$ ; водород пропущен со скоростью 6 мл/мин.

Результаты исследования, приведенные в табл. 1, показывают, что при гидрировании получается изопентан с содержанием монодейтероизопентана около 2,3%. Дидейтероизопентанов обнаружено не было. В контрольном опыте (№ 15), когда изопентан взбалтывался с дейтерированным спиртом и платиновой чернью в атмосфере азота при 20° в течение 3 час. 15 мин., изотопный обмен не наблюдался. Это подтверждается также результатами опыта № 11, где после проведения гидрирования при встряхивании в течение 8 час. в атмосфере водорода дейтеросодержание изопентана не увеличилось, хотя дейтеросодержание водорода в этих условиях достигает примерно 3,3%. 2-Метилбутен-1 в отсутствие водорода (в опыте № 13) дает 0,67% монодейтероолефина. При пропускании через утку с дейтериро-

некоторые исследователи считают, что растворитель принимает непосредственное участие в реакции каталитического гидрирования, участвуя в образовании сложных промежуточных соединений между катализатором, гидрируемым веществом и водородом (<sup>4,8-10</sup>).

В настоящей работе была сделана попытка выяснить, принимает ли водород гидроксильная группа спирта непосредственное участие в реакции каталитического гидрирования. Для этой цели изучалась реакция гидрирования 2-метилбутена-1 на платиновой черни в этиловом спиртерефектификате, содержащем 3,3% дейтерия в гидроксильной группе. Образовавшийся углеводород анализировался на масс-спектрометре с целью определения содержания в нем дейтерия.

ванным спиртом и платиновой чернью водорода со скоростью 6 мл/мин., что соответствует скорости поглощения его при гидрировании 2-метилбутена-1, в водороде было обнаружено 3,4% HD.

Таким образом, из полученных результатов видно, что проходящий на платине обмен водорода с дейтерированным спиртом в данных условиях в пределах точности измерения достигает равновесия. Величина изотопного обмена 2-метилбутена-1 с дейтерированным спиртом, получающаяся в контрольном опыте равной 0,67%, безусловно выше той доли, которую вносит эта обменная реакция в суммарное дейтеросодержание продукта реакции гидрирования. Величина изотопного обмена олефина со спиртом уменьшается при реакции гидрирования олефина вследствие того, что концентрация олефина непрерывно убывает. Поверхностная концентрация олефина, сорбированного на катализаторе, при гидрировании также меньше, чем в контрольном опыте, из-за сорбции водорода на части активных центров катализатора.

Образование монодейтеропарафина можно объяснить тем, что сначала образуется молекула HD, за счет изотопного обмена водорода со спиртом, а затем эта молекула присоединяется к олефину; таким образом, гидрирование и обмен идут одновременно и независимо друг от друга. Отсутствие заметных количеств ди- и тридейтеропарафинов также подтверждает эту точку зрения, поскольку вероятность образования в этих условиях молекулы D<sub>2</sub> очень мала. Кроме того, это показывает, что при реакции гидрирования практически не происходит обмена олефина со спиртом.

Интересно отметить тот факт, что обмен водорода с дейтерированным спиртом дает водород с содержанием 3,4% HD, а получающийся при гидрировании изопентан содержит всего 2,3% монодейтероизопентана, хотя, казалось бы, весь HD должен присоединиться к олефину. Это обстоятельство можно объяснить различием в скоростях реакций обмена C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OD с H<sub>2</sub> и гидрирования олефина на поверхности катализатора. Отсюда видно также, что водород гидроксила спирта-растворителя не участвует непосредственно в реакции гидрирования.

Водород гидроксила спирта обменивается с водородом, сорбированным на поверхности катализатора. Если же в системе есть и олефин, то он, сорбируясь на платине, реагирует с сорбированным H<sub>2</sub> и HD. Кроме того, олефин понижает поверхностную концентрацию водорода, а следовательно, и скорость обмена водорода со спиртом.

Таким образом, две возможные реакции изотопного обмена олефина со спиртом и водорода со спиртом, а также реакция гидрирования олефина имеют общую лимитирующую стадию — сорбцию водорода на платине. При одновременном протекании всех этих процессов скорость обменных реакций уменьшается; так, обмен водорода со спиртом падает с 3,4 до 2,3%, а обмен олефина со спиртом подавляется совсем, что видно из отсутствия дидейтеропродуктов изопентана.

## Экспериментальная часть

2-Метилбутен-1 был получен дегидратацией изоамилового спирта над окисью алюминия при 400° с последующей разгонкой продуктов дегидратации. Т. кип. 30,6° (746 мм);  $d_4^{20}$  0,6507,  $n_D^{20}$  1,3774. Литературные данные (<sup>11</sup>, <sup>12</sup>): т. кип. 31,163° (760 мм);  $d_4^{20}$  0,6504,  $n_D^{20}$  1,3778. Платиновая чернь готовилась по Вильштеттеру (<sup>13</sup>). Дейтерированный спирт получался изотопным обменом между спиртом и тяжелой водой.

Гидрирование проводилось в утке, снабженной рубашкой для термостатирования. Для поддержания постоянного давления водорода в системе и регистрации его расхода применялся газометр системы Патрикеева с бюреткой емкостью в 1 л. Для увеличения надежности работы этого прибора была заменена схема фотоэлектронного усилителя, так как заводская схема



нуждалась в подстройке в течение опыта. Примененная схема <sup>(15)</sup> с катодным повторителем обеспечивала стабильную работу прибора.

Опыты по гидрированию проводились следующим образом: в утку вливалось 10 мл спирта и вносилась навеска катализатора в токе азота. Вся система промывалась водородом, и в токе водорода в утку вливалось 3 мл изоамилена, растворенного в 10 мл спирта. Утка закрывалась, и включался газометр при избыточном давлении водорода в 30 мм вод. ст. Включалась качалка, и одновременно велась запись на газометре. Все опыты проводились при 20°. По окончании опыта утка охлаждалась до температуры 10°, и ее содержимое выливалось в охлажденную колбу емкостью 50 мл. Катали-

Таблица 2

Масс-спектр изопентана по <sup>(17)</sup> и масс-спектры, полученные в данной работе  
(Относительные интенсивности)

<i>m/e</i>	<i>изо-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></i> <sup>(17)</sup> , <i>U</i> = 70 в	<i>изо-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></i> , оп. № 5 <i>U</i> = 34 в	<i>изо-C<sub>5</sub>H<sub>12</sub></i> + <i>изо-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>D</i> , оп. № 14 <i>U</i> = 36 в	<i>изо-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub></i> , <i>U</i> = 44 в	<i>изо-C<sub>5</sub>H<sub>10</sub></i> + <i>изо-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>D</i> , оп. № 13 <i>U</i> = 40 в
26	4,11	1,48	1,9	2,63	2,25
27	42,2	11,7	13,3	16,0	12,0
28	6,17				
29	45,7	27,8	29,8	22,2	21,4
30				7,2	
39	21,5	4,17	5,2	26,5	22,8
40	3,38	1,7	2,0	4,5	4,1
41	67,3	59	62,0	24,4	25,8
42	86,0	92,0	92,0	31,4	33,0
43	100	100	100	3,5	2,6
51				2,0	1,5
52				1,15	1,0
53				8,9	8,4
54				3,2	3,2
55	4,71	4,2	4,2	100	100
56	16,8	18,9	19,3	5,0	5,0
57	54,0	57,0	57,5		
58		0,08	1,3		
69				3,14	3,2
70				38,6	35,8
71	1,82	1,95	2,0		0,24
72	6,19	7,71	7,71		
73			0,19		

Примечание. *U* — ионизирующее напряжение.

затор оставался в утке. Азеотроп углеводорода со спиртом отгонялся на водяной бане до 50° в приемную пробирку, находящуюся при температуре —70° и двукратно обрабатывался равными объемами концентрированного раствора хлористого кальция. Полученный углеводород сушился над прокаленным хлористым кальцием и перегонялся до температуры 40°. Из приемной пробирки отбиралась проба углеводорода (0,3 мл) медицинским шприцем типа Рекорд емкостью 1 мл с иглой. Для анализа на масс-спектрометре отобранная проба вносилась в предварительно взвешенную ампулу, нижний конец которой охлаждался в смеси ацетона с твердой углекислотой. Затем верхний конец ампулы запаивался, и последняя взвешивалась.

Масс-спектрометрический анализ изопентана и изоамилена проводился на приборе МС-4. Для напуска образца в газовый ионный источник масс-спектрометра была применена стеклянная система напуска. Применявшийся дозирующий вентиль с иглой позволял плавно регулировать газовый поток образца в ионный источник. Малая разница масс анализируемых молекул позволила не соблюдать молекулярного характера натекания и применить высокое давление (50 мм рт. ст.) перед вентилем <sup>(16)</sup>.

Система напуска со вставленной ампулой откачивалась форвакуумным насосом до давления  $5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., и кран ставился в такое положение, при котором все отверстия перекрывались. Ампула разбивалась, и испарившийся образец перепускался в буферный объем. Натекание образца в ионный источник регулировалось дозирующим вентилем по самому интенсивному пику спектра, примерно до 20 в. Масс-спектр исследуемого образца снимался по выходному вольтметру электрометрического усилителя и регистрировался автоматическим потенциометром ЭПП-09.

Образцы полученных спектров с поправками на естественное содержание D и  $C^{13}$  представлены в табл. 2. В таблицу не включен небольшой пик с  $m/e = 28$ , измерению которого мешал фон прибора. Спектр изопентана опубликован в <sup>(17)</sup> и приводится для сравнения, но он получен на 180°-м приборе с разверткой укоряющим напряжением и поэтому весьма сильно отличается от полученного нами. Расчет содержания дейтерозамещенных молекул велся по молекулярным пикам.

Авторы выражают глубокую признательность за помощь в работе Л. Н. Горохову, З. В. Грязновой и И. В. Гостунской.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
21 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> С. А. Фокин, ЖРХО, 40, 276 (1908). <sup>2</sup> Ю. С. Залькинд, Л. А. Пищиков, ЖРХО, 46, 1527 (1914). <sup>3</sup> R. Wilstätter, D. Hoff, Ber., 45, 1471 (1912). <sup>4</sup> К. А. Тайпале, ЖРХО, 57, 487 (1925). <sup>5</sup> Ch. Moureu, A. Valeur, Bull. Soc. chim. France (4) 33, 1263 (1925). <sup>6</sup> G. Vavon, Ann. chim. ph., (9) 1, 157, 162, 177, 196 (1914). <sup>7</sup> Д. В. Сокольский, Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1955. <sup>8</sup> K. Rosenmund, F. Zetsche, Ber., 54, 25, 638, 2038 (1921). <sup>9</sup> С. Беркман, Д. Моррел, Г. Эглофф, Катализ в неорганической и органической химии, 1, М., 1949, стр. 681. <sup>10</sup> А. Е. Луцкий, Сборн. статей по общей химии, 2, 1202 (1953). <sup>11</sup> F. Rossini et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Washington, 1953. <sup>12</sup> Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М., 1953. <sup>13</sup> R. Wilstätter, Ber., 41, 2198 (1908). <sup>14</sup> D. Rittenberg, K. Schoenheimer, J. Biol. Chem., 111, 169 (1935). <sup>15</sup> Технические применения электронно-ламповых схем, ИЛ, 1954, стр. 357. <sup>16</sup> R. E. Honig, J. Appl. Phys., 16, 646 (1945). <sup>17</sup> F. L. Mohler, E. G. Bloom, J. H. Lengel, C. E. Wise, J. Am. Chem. Soc., 71, 337 (1949).

Академик И. Л. КНУНЯНЦ, Н. Е. ГОЛУБЕВА и О. В. КИЛЬДИШЕВА

## КАНЦЕРОЛИТИЧЕСКИЕ ПЕПТИДЫ НАПРАВЛЕННОГО ДЕЙСТВИЯ

Генетическая этиология рака ведет к неизбежному выводу о необходимости либо дезагрегации ядерной ДНК раковой клетки, что трудно достижимо, либо к применению химических мутагенных агентов, которые, действуя цитостатически, или же вызывая летальные мутации, сделают нежизнеспособными ближайшие же поколения раковых клеток. Это положение находит подтверждение в том, что все известные до сих пор канцеролитические препараты (сарколизин, допан, эмбихин, тиотеф и др.) являются мутагенными<sup>(1,2)</sup>. Однако эти препараты неспецифичны. Действие их почти не дифференцировано по отношению к раковым и нормальным клеткам<sup>(3)</sup>, следствием чего при их применении, как правило, является поражение клеток костного мозга. Естественно, что действие препаратов тем более не дифференцировано по отношению к различным штаммам рака. Неспецифичность отдельно взятых аминокислот, несущих мутагенную группу (например, *n*-ди-(2-хлорэтил)аминофенилаланина), может найти свое объяснение в том, что в ДНК как здоровой, так и раковой клетки имеются локусы для сорбции любой из обязательных аминокислот, лежащих в основе обычных канцеролитических препаратов.

Предположение о возможности сорбции на ДНК коротких пептидов, в которых порядок сцепления аминокислот случайно будет соответствовать коду определенного участка ДНК, делает вероятным большую специфичность действия пептидов, нежели отдельных аминокислот, несущих мутагенную группировку.

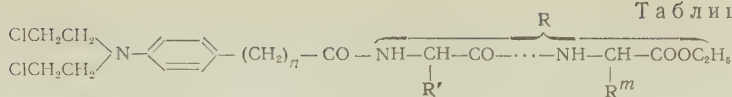
Биологические испытания полученных нами ранее дипептидов<sup>(4,5)</sup> показали, что при отсутствии токсичности, присущей ранее известным препаратам этой группы, соединения в зависимости от конечной аминокислоты и строения носителя мутагенной группы обладают избирательным действием, направленным на различные штаммы злокачественных опухолей<sup>(6,7)</sup>.

Еще большей специфичности действия можно было ожидать от три- и тетрапептидов, так как в зависимости от порядка сцепления и характера аминокислот им может быть придана способность к специфической сорбции на различных ДНК, с одной стороны, раковых и здоровых клеток, и с другой, — на качественно отличных ДНК различных штаммов раковых клеток, т. е. та дифференциация действия, которой не хватает современным противоопухолевым препаратам.

С этой целью конденсацией эфиров ди- и трипептидов с *n*-ди-(2-хлорэтил)-аминофенилуксусной и  $\gamma$ -[*n*-ди-(2-хлорэтил)амино]фенилмасляной кислотами получены три- и тетрапептиды, несущие в ацильном остатке N-конечной аминокислоты мутагенную группу (см. табл. 1, соединения №№ 1—14).

Полученные соединения показали высокую избирательность действия в эксперименте на животных по отношению к различным штаммам раковых опухолей в зависимости от характера аминокислот, составляющих пептидную цепь, и от природы конечной аминокислоты, несущей мутагенную группу<sup>(7)</sup>. В случае пептидов, содержащих неприродные аминокислоты,

Таблица 1



№ п.п.	n	R	Т. пл., °C	Выход, %	Найдено, %				Вычислено, %			
					C	H	N	Cl	C	H	N	Cl
1	1	Лейцилфенилаланин этиловый эфир	128—129	51	61,63	7,19		12,31	61,7	6,92		12,59
2	1	Фенилаланиллейцин этиловый эфир	119—122	61	61,35	6,93		11,60	61,7	6,92		12,59
3	1	Фенилаланилметионин этиловый эфир	139—140,5	57	57,76	6,10	7,37		57,73	6,36	7,22	
4	1	Лейцилметионин этиловый эфир	119,5—122	34	54,80	6,98	7,39		54,74	7,12	7,66	
5	1	Фенилаланилфенилаланин этиловый эфир	117—120	38	64,35	6,24		12,50	64,21	6,19		11,87
6	1	Лейциллейцин этиловый эфир	100—104	59	58,48	7,74		13,64	58,87	7,74		13,40
7	1	Фенилаланилвалин этиловый эфир	154—156	63	61,21	6,59		12,35	61,09	6,73		12,91
8	3	Фенилаланиллейцин этиловый эфир	143—144	40	61,92	7,28		11,28	62,84	7,26		11,99
9	3	Фенилаланилфенилаланин этиловый эфир	121—125	60	65,06	6,62	6,17		65,18	6,55	6,71	
10	3	Лейциллейцин этиловый эфир	125—126	31	60,00	7,97		12,15	60,22	8,06		12,72
11	1	Метиониллейцилфенилаланин этиловый эфир	185—187	24	58,71	6,76	7,87		58,70	6,91	8,06	
12	1	Метионилфенилаланилвалин этиловый эфир	184—186	24	58,42	6,57	8,33		58,15	6,75	8,22	
13	3	Метиониллейцилфенилаланин этиловый эфир	140—145	33	59,86	7,26	7,73		59,75	7,19	7,74	
14	3	Лейцилфенилаланилметионин этиловый эфир	165—170	16	59,74	7,29	7,84		59,75	7,19	7,74	
15	1	Пролин этиловый эфир	81,5—82	86	56,81	6,64	6,79	17,38	56,86	6,48	6,98	17,71
16	1	Глутаминовая кислота диметиловый эфир	81—82 <sup>1</sup>	67	52,42	5,99		16,11	52,66	6,00		16,39
17	1	β,β-дитрифторметил-α-аминопропионовая кислота этиловый эфир (гексафторвалин)	73—76	46	45,21	4,43	5,85		44,61	4,30	5,47	
18	1	Фенилаланин этиловый эфир <sup>4</sup>	81—84 <sup>1</sup> 93—95 <sup>1</sup>	81 79	62,47 53,89	6,79 6,91		14,61	62,63 54,43	6,68 6,91		14,82
19	1	Метионин этиловый эфир <sup>4</sup>										
20	3	Глутаминовая кислота диметиловый эфир	68—70	86	54,63	6,58			54,66	6,51		
21	3	ω-Аминоэнантовая кислота этиловый эфир <sup>6</sup>	63—65	25	60,00	7,87	6,05		60,13	7,84	6,1	
22	1	Анестезин <sup>3</sup>	132,5—135 <sup>1</sup>	90	59,82	5,77		16,64	59,57	5,67		16,78
23	1	Треоамин (1-(п-нитрофенил)-2-амино-1,3-пропандиол)										
24	1	6-Метокси-8-аминохинолин	125—128	95	53,58	5,45		14,65	53,62	5,32		15,11
25	1	Индолин	117—118 <sup>1</sup> 161 <sup>2</sup>	93 50	60,87 63,73	5,50 6,03		16,21	61,11	5,32		16,44
26	1	Триптамин	128	41	63,23	6,04	9,98	16,79	63,16	5,98	10,05	16,98
27	3	Анестезин	116—118 <sup>1</sup>	91	61,54	6,54	6,27	15,43	61,20	6,21	6,21	15,74

Примечания. Для приготовления аналогов три- и тетрапептидов из промежуточных N-формильных производных эфиров пептидов формильная группа удалялась нагреванием их в течение одной минуты с 6N раствором спиртовой HCl. Растворитель удаляли в вакууме, остаток растворяли в CHCl<sub>3</sub> и нейтрализовали раствором аммиака в CHCl<sub>3</sub>. Свободное основание в чистом виде не выделяли. После удаления CHCl<sub>3</sub> остаток ацилировали обычным способом N-формиламинокислотами л-ди-(2-хлорэтил)аминофенилуксусной, либо γ-[л-ди-(2-хлорэтил)амино]фенилмасляной кислотами. Общий метод получения канцеролитических ациламинокислот и пептидов, несущих ди-(2-хлорэтил) аминогруппы, опубликован ранее (4,5). В реакции были использованы DL-аминокислоты. В большинстве случаев конечное вещество очищалось перекристаллизацией из этилового спирта.

<sup>1</sup> Перекристаллизован из этилацетата-петролейного эфира.

<sup>2</sup> Перекристаллизован из этилацетата.

<sup>3</sup> При длительном стоянии на свету темнеет.

<sup>4</sup> В этом случае вместо л-ди-(2-хлорэтил)аминофенилуксусной кислоты была использована л-ди-(2-хлорпропил)аминофенилуксусная кислота; последняя была получена с выходом 26% конденсацией этилового эфира л-аминофенилуксусной кислоты с оксидом пропилена и последующей реакцией с POCl<sub>3</sub>. Бесцветные кристаллы, т. пл. 121—122° (из петролейного эфира).

Найдено %: C 55,27; H 6,22; Cl 22,23  
C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>Cl<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено %: C 55,25; H 6,25; Cl 23,28

По предварительным данным Л. Ф. Ларионова и С. С. Кяблос л-ди-(2-хлорпропил)аминофенилуксусная кислота обладает высокой противоопухолевой активностью (в случае саркомы-45 процент торможения достигает 98,98%).

<sup>6</sup> В качестве побочного продукта была выделена с 38% выходом N-л-ди-(2-хлорэтил)амино-γ-фенилбутирил-1,3-дидиклогексимочевина.



противоопухолевое действие снижается, либо исчезает. Так, у этилового эфира *n*-ди-(2-хлорэтил)аминофенацетил- $\beta,\beta$ -дитрифторметил- $\alpha$ -аминопропионовой кислоты противоопухолевая активность отсутствует (соединение № 17). Процент торможения саркомы-45 в случае этилового эфира *n*-ди-(2-хлорэтил)аминофенацетил- $\gamma$ -фенил- $\beta$ -аланина равен лишь 51%, в то время как для этилового эфира *n*-ди-(2-хлорэтил)аминофенацетил- $\beta$ -фенил- $\alpha$ -аланина он составляет 98,7%. Противоопухолевым действием обладают также некоторые амиды *n*-ди-(2-хлорэтил)аминофенилуксусной и  $\gamma$ -[*n*-ди-(2-хлорэтил)амино]фенилмасляной кислот (соединения №№ 22 и 24).

С целью изучения влияния подвижности атомов галоида, находящихся в мутагенной группе, на противоопухолевую активность соединений сравнивалось действие аналогично построенных пептидов, несущих ди-(2-хлорэтил) и ди-(2-хлорпропил)аминогруппы (соединения №№ 18 и 19). В случае последних противоопухолевое действие снижается\*. Сравнение противоопухолевой активности пептидов, содержащих остатки *n*-ди-(2-хлорэтил)-амино-DL-фенилаланина (сарколизина) с пептидами, несущими остатки *n*-ди-(2-хлорэтил)аминофенилуксусной и  $\gamma$ -[*n*-ди-(2-хлорэтил)амино]фенилмасляной кислот показывает, что в случае последних спектр противоопухолевого действия стал шире, а противоопухолевая активность (в эксперименте на животных) не только не снижается, но для некоторых штаммов раковых опухолей превосходит пептиды, содержащие остатки сарколизина.

Поступило  
14 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> C. Auerbach, Ann. N. Y. Acad. Sci., **68** (3), 731 (1958). <sup>2</sup> K. A. Stacey, M. Cobb, S. F. Cousens, P. Alexander, *ibid.*, p. 682. <sup>3</sup> J. F. Holland, W. Regelson, *ibid.*, p. 1122. <sup>4</sup> И. Л. Кнунянц, О. В. Кильдишева, Н. Е. Голубева, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1418. <sup>5</sup> Н. Е. Голубева, О. В. Кильдишева, И. Л. Кнунянц, ДАН, **119**, 83 (1958). <sup>6</sup> Л. Ф. Ларионов, З. П. Софьяна, ДАН, **114**, 1070 (1957). <sup>7</sup> Л. Ф. Ларионов, Вестн. АМН СССР, № 6, 25 (1959).

\* Предварительные данные Литовского онкологического института.

Н. С. КОЗЛОВ и З. А. АБРАМОВА

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ КОНДЕНСАЦИИ ШИФФОВЫХ ОСНОВАНИЙ  
ИЗ 4-АМИНОДИФЕНИЛА И АРОМАТИЧЕСКИХ АЛЬДЕГИДОВ  
С ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИМИ КЕТОНАМИ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 12 I 1960)

В работе <sup>(1)</sup> одного из нас был изложен способ синтеза  $\beta$ -ариламинокетон-ов путем каталитической конденсации шиффовых оснований с кетонами. Настоящая работа является ее продолжением. Для исследования были взяты шиффовы основания, полученные из 4-аминодифенила и ароматических альдегидов, которые вводились в конденсацию с рядом жирноароматических кетон-ов. Целью нашей работы являлось получение новых органических соединений с потенциальной физиологической активностью, так как известно, что 4-аминодифенил и ряд его производных обладают значительной и разнородной физиологической активностью. Так, например, известно, что 4-аминодифенил проявляет туберкулостатическое действие уже в концентрации  $1,25 \cdot 10^{-7}$  моль/л <sup>(2)</sup>, что примерно в 20 раз превосходит активность такого общеизвестного препарата, как ПАСК <sup>(3)</sup>.

Л. Ф. Трефилова и И. Я. Постовский <sup>(4)</sup> синтезировали ряд новых производных 4-аминодифенила и, в частности, азометины и N,N'-замещенные тиомочевины. Из них некоторые азометины оказались весьма активными и подавляли рост туберкулезной палочки при концентрации препарата от  $1 \cdot 10^{-6}$  до  $1 \cdot 10^{-7}$  моль/л.

Ч. П. Иванов и И. М. Панайотов <sup>(5)</sup> для физиологических испытаний синтезировали ряд алкильных эфиров 4-окси-4-аминодифенила и его аминоацетильного производного. Поскольку 4-аминодифенил обладает большой токсичностью и легкой окисляемостью, Д. Ш. Розина и Р. П. Ластовский <sup>(6)</sup> синтезировали глюкозид 4-аминодифенила и 4-аминодифенил-4-ацетил-аминосалициловую кислоту. В последние годы установлено, что 4-аминодифенил обладает заметным канцерогенным действием <sup>(7, 8)</sup>.

В настоящей работе при конденсации бензаль-4-аминодифенила с ацетофеноном был синтезирован  $\beta$ -(4-фениланилино)- $\beta$ -фенилпропиофенон (I). При конденсации бензаль-4-аминодифенила с 4-метилацетофеноном был получен 4-толил- $[\beta$ -(4-фениланилино)- $\beta$ -фенилэтил]-кетон (II). При конденсации бензаль-4-аминодифенила с 4-метоксиацетофеноном был получен 4-анизил- $[\beta$ -(4-фениланилино)- $\beta$ -фенилэтил]-кетон (III). При конденсации бензаль-4-аминодифенила с 4-хлорацетофеноном был получен 4-хлорфенил- $[\beta$ -(4-фениланилино)- $\beta$ -фенилэтил]-кетон (IV). При конденсации бензаль-4-аминодифенила с 4-бромацетофеноном был получен 4-бромфенил- $[\beta$ -(4-фениланилино)- $\beta$ -фенилэтил]-кетон (V). При конденсации бензаль-4-аминодифенила с метилдифенилкетон-ом был получен 4-дифенил- $[\beta$ -(4-фениланилино)- $\beta$ -фенилэтил]-кетон (VI). При конденсации бензаль-4-аминодифенила с метил- $\alpha$ -нафтилкетон-ом был получен  $\alpha$ -нафтил- $[\beta$ -(4-фениланилино)- $\beta$ -фенилэтил]-кетон (VII). При конденсации 4-толил-4-аминодифенила с ацетофеноном был получен  $\beta$ -(4-фениланилино)- $\beta$ -4-толилпропиофенон (VIII). При конденсации 4-толил-4-аминодифенила с 4-метилацетофеноном был получен 4-толил- $[\beta$ -(4-фениланилино)- $\beta$ -4-толилэтил]-кетон (IX). При конденсации 4-толил-4-аминодифенила с 4-метоксиацето-

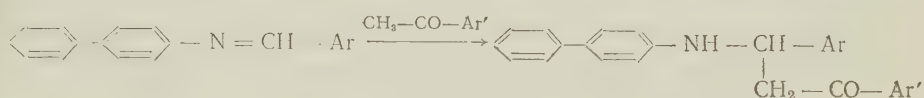
Таблица 1

№№ п. п.	Соединения	Т. пл., °С	Выход, %	N, %	
				найд.	выч.
I		183 — 184	47,0	3,91 3,91	3,71
II		136 — 137	20,0	3,29 3,30	3,58
III		186 — 187	15,0	3,60 3,60	3,44
IV		166 — 168	25,0	3,46 3,32	3,40
V		174 — 175	53,0	3,25 3,07	3,06
VI		217 — 218	35,0	3,11 3,32	3,09
VII		214 — 215	12,0	3,41 3,13	3,17
VIII		171—172,5	20,0	3,36 3,22	3,54
IX		153—154,5	18,0	3,55 3,70	3,45
X		176 — 177	23,0	3,12 3,12	3,32
XI		145 — 147	27,0	3,07 3,07	3,29
XII		145 — 146	37,0	2,88 2,73	2,97

феноном был получен 4-анизил- $[\beta$ -(4-фениланилино)- $\beta$ -4-толилэтил]-кетон (X). При конденсации 4-толил-4-аминодифенила с 4-хлорацетофеноном был получен 4-хлорфенил- $[\beta$ -(4-фениланилино)- $\beta$ -4-толилэтил]-кетон (XI). При конденсации 4-толил-4-аминодифенила с 4-бромацетофеноном был получен 4-бромфенил- $[\beta$ -(4-фениланилино)- $\beta$ -4-толилэтил]-кетон (XII).

Все синтезированные нами соединения получены впервые. В качестве катализатора была использована солянокислая соль 4-аминодифенила.

Механизм изученной нами реакции можно представить в виде уравнения



**Описание методики.** Методика синтеза  $\beta$ -ариламинокетонов заключается в следующем: реакционная масса из 0,05 г-мол. шиффового основания, 0,05 г-мол. жирноароматического кетона, 10—15 мл спирта и 0,5—1,0 г солянокислого 4-аминодифенила нагревались на водяной бане 15—30 мин. После охлаждения выделившийся осадок отфильтровывался, обрабатывался водным аммиаком и кристаллизовался из смеси спирта с бензолом. Полученные нами результаты и константы синтезированных соединений приведены в табл. 1.

Таким образом, в настоящей работе удалось разработать новый удобный способ синтеза  $\beta$ -ариламинокетонов, содержащих кольцо дифенила.

Пермский государственный  
сельскохозяйственный институт  
им. Д. Н. Прянишникова

Поступило  
10 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. С. Козлов, И. А. Шур, ЖОХ, 29, 2706 (1959). <sup>2</sup> Н. Erlenmayer, C. Becker, Helv. chim. Acta, 30, 2058 (1947). <sup>3</sup> R. Hirt, H. Hurni, Helv. chim. Acta, 32, 381 (1949). <sup>4</sup> Л. Ф. Трефилова, И. Я. Постовский, ДАН, 114, 116 (1957). <sup>5</sup> Ч. П. Иванов, И. М. Панайотов, ДАН, 93, 1041 (1953). <sup>6</sup> Д. Ш. Розина, Р. П. Ластовский, ЖОХ, 24, 2063 (1954). <sup>7</sup> A. L. Walpole, M. H. Williams, D. C. Roberts, Chem. Abstr., 48, 12315 (1954). <sup>8</sup> B. Pullman, L. Taggato, J. Chim. Phys. et phys.-chim. biol., 55, 502 (1958).



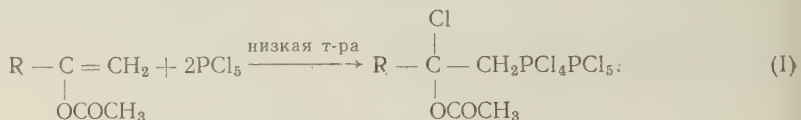
И. Ф. ЛУЦЕНКО и М. КИРИЛОВ

**ФОСФОРИЛИРОВАННЫЕ ХЛОРВИНИЛКЕТОНЫ  
ПЕРВИЧНЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИИ ПЯТИХЛОРИСТОГО  
ФОСФОРА С ЭНОЛАЦЕТАТАМИ**

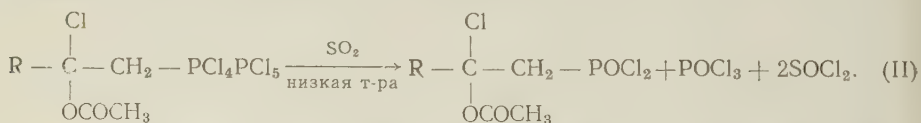
(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 7 I 1960)

Ранее было описано (1) получение фосфорилированных β-хлорвинилкетонов взаимодействием пятихлористого фосфора с энолацетатами при нагревании.

Дальнейшее изучение этой реакции позволило найти условия, при которых ее можно остановить на первоначальной стадии, т. е. на стадии присоединения пятихлористого фосфора по кратной связи непредельного эфира, причем на моль эфира расходуется два моля  $\text{PCl}_5$ :



Приведенный состав продукта присоединения подтвержден анализом на примере винилацетата. Ввиду легкой гидролизуетости этих продуктов влагой воздуха и неустойчивости при комнатной температуре, они обрабатывались дальше (без выделения из реакционной смеси) сернистым газом при низкой температуре. Таким образом были получены хлорангидриды β-ацетокси-β-хлоралкилфосфиновых кислот, которые оказались достаточно устойчивыми, чтобы выделить их в чистом виде:

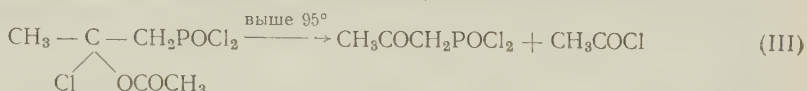


Выходы хлорангидридов β-ацетокси-β-хлорэтил- и β-ацетокси-β-хлорпропилфосфиновых кислот составляет соответственно 85 и 70%. При соотношении энолацетата и пятихлористого фосфора 1:1 выход хлорангидридов в обоих случаях не превышает 40%. Это является еще одним косвенным доказательством того, что продукт присоединения к винилацетату, а также, по-видимому, и к изопропенилацетату имеет приведенный в уравнении (I) состав.

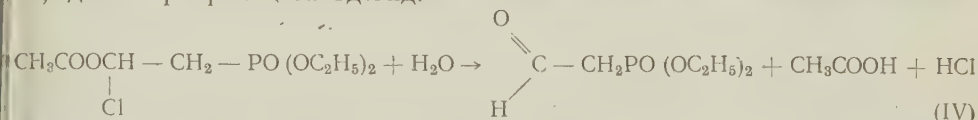
Следует отметить, что условия проведения реакции для винилацетата и изопропенилацетата являются несколько отличными. В первом случае присоединение пятихлористого фосфора необходимо проводить при 7 — 8°, во втором случае при — 25°, что объясняется различной устойчивостью продуктов присоединения. Так, повышение температуры на несколько градусов (соответственно до +15 и — 15°) приводит к образованию смеси продуктов, из которых (после обработки сернистым газом) нельзя выделить простой перегонкой индивидуальных веществ.

Аналогичное различие наблюдается в устойчивости получаемых из продуктов присоединения хлорангидридов. Так, хлорангидрид β-ацетокси-β-хлорэтилфосфиновой кислоты перегоняется в вакууме без разложения,

тогда как хлорангидрид  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорпропилфосфиновой кислоты при температуре выше  $95^\circ$  отщепляет хлористый ацетил, давая с 83% выходом кристаллический хлорангидрид ацетонилфосфиновой кислоты:



При действии спирта в присутствии пиридина на хлорангидрид 3-ацетокси-5-хлорэтилфосфиновой кислоты был получен соответствующий диэтиловый эфир, который под действием воды при нагревании в течение нескольких часов или при комнатной температуре в течение 3—4 дней гидролизуется, давая фосфонацетальдегид:



Попытки получить диэтиловый эфир  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорпропилфосфиновой кислоты как в присутствии пиридина, так и без него, не привели к успеху: в обоих случаях из реакционной смеси был выделен только фосфонат-анид. Фосфонатон был получен также при действии спирта на хлорангидрид ацетонилфосфиновой кислоты в присутствии пиридина.

Образование хлорангидрида ацетонилфосфиновой кислоты, равно как и образование фосфонацетальдегида, доказывает приведенное выше строение углеводородного радикала продуктов присоединения и вместе с тем является доказательством того, что присоединение происходит в соответствии с правилом Марковникова.

## Экспериментальная часть

Получение продукта присоединения  $\text{PCl}_5$  фосфора к винилацетату  $(\text{CH}_3\text{COOCH}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}_2}-\text{PCl}_4\text{PCl}_5)$ . К филь-

траванному раствору 41,6 г (0,2 моля) пятихлористого фосфора в 250 мл четыреххлористого углерода прибавляют по каплям 8,6 г (0,1 моля) винилацетата при перемешивании и охлаждении до 7—8°. Перемешивание продолжают еще 6 час. (при той же температуре), часть выпавшего осадка отсасывают через стеклянный фильтр, охлаждая его снаружи сухим льдом. Осадок промывают 2 раза четыреххлористым углеродом, затем изопентаном и сразу анализируют. (Остатки изопентана удаляют в вакууме, не допуская просасывания воздуха через фильтр.)

Найдено %: C 9,22; 9,90; H 1,16; 1,65; P 12,25; 12,29  
 $C_4H_6O_2P_2Cl_{10}$ . Вычислено %: C 9,56; H 1,20; P 12,22

Хлорангидрид  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты. По описанному выше способу получают продукт при соединении из 83,5 г (0,4 моля) пятихлористого фосфора в 330 мл четыреххлористого углерода и 17,7 г (0,2 моля) винилацетата. Далее, не выделяя его, через реакционную смесь при 5—7° пропускают сернистый газ до полного растворения осадка. Затем отгоняют в вакууме водоструйного насоса четыреххлористый углерод, хлористый тионил и хлорокись фосфора остаток перегоняют в вакууме. Получено 40,8 г (85% от теории) хлорангидрида  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты. Т. кип. 99—100°/1,5 мм;  $n_D^{20}$  1,4855,  $d_4^{20}$  1,5035;  $MR_D$  найдено 45,68, вычислено 45,25.

$C_4H_6O_3PCl_3$ . Найдено %: C 20,02; 20,36; H 2,66; 2,78; P 12,72; 12,71; Cl 44,23; 44,27  
 Вычислено %: C 20,06; H 2,53; P 12,97; Cl 44,42

В аналогичных условиях из 41,6 г (0,2 моля) пятихлористого фосфора и 17,2 г (0,2 моля) винилацетата получено 20,8 г (40 % от теории) хлорангидрида  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты.

**Хлорангидрид ацетонилфосфиновой кислоты.** К фильтрованному раствору 83,5 г (0,4 моля) пятихлористого фосфора и 650 мл четыреххлористого углерода при перемешивании и охлаждении до  $-24$ — $-26^{\circ}$  добавляют по каплям в течение 20 мин. 20 г (0,2 моля) изопропенилацетата. После 2 час. перемешивания при той же температуре пропускают сернистый газ (при  $-25^{\circ}$ ) до полного растворения осадка. Отгоняют растворитель, хлористый тионил и хлорокись фосфора в вакууме водоструйного насоса. При перегонке остатка в вакууме уже при  $60$ — $70^{\circ}$  наблюдается разложение вещества. После полного разложения остаток перегоняется при  $89,5$ — $90^{\circ}/1,5$  мм в виде бесцветной жидкости, которая в приемнике быстро кристаллизуется. Выход хлорангидрида ацетонилфосфиновой кислоты 21 г (60% от теории), т. пл.  $39$ — $40^{\circ}$ .

Найдено %: С 21,02; 20,68; Н 3,03; 2,99; Р 17,48; 17,27  
 $C_3H_5O_2PCl_2$  Вычислено %: С 20,59; Н 2,88; Р 17,75

В аналогичных условиях из 83,5 г (0,4 моля) пятихлористого фосфора и 40 г (0,4 моля) изопропенилацетата получено 26 г (37% от теории) хлорангидрида ацетонилфосфиновой кислоты.

**Хлорангидрид  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорпропилфосфиновой кислоты.** В условиях предыдущего опыта получают продукт присоединения из 83,5 г пятихлористого фосфора и 20 г изопропенилацетата. После пропускания сернистого газа (при  $-25^{\circ}$ ) отгоняют в вакууме водоструйного насоса при  $20$ — $25^{\circ}$  растворитель, хлористый тионил и хлорокись фосфора. Остаток при охлаждении льдом полностью кристаллизуется. Выход неочищенного продукта 47 г (95% от теории). После кристаллизации из сухого изопентана получают 35,5 г (70% от теории) хлорангидрида  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорпропилфосфиновой кислоты в виде бесцветных игл с т. пл.  $45,5$ — $46,5^{\circ}$ , мало растворимых в изопентане, легко растворимых в обычных органических растворителях.

Найдено %: С 23,98; 23,96; Н 3,26; 3,41; Р 12,37; 12,42  
 $C_5H_8O_3PCl_3$ . Вычислено %: С 23,67; Н 3,18; Р 12,21

**Превращение хлорангидрида  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорпропилфосфиновой кислоты в хлорангидрид ацетонилфосфиновой кислоты.** 9,9 г хлорангидрида  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорпропилфосфиновой кислоты нагревают на бане при  $95$ — $105^{\circ}$ . Отгоняется 2,7 г хлористого ацетила (выход 88% от теории); ацетанилид т. пл.  $114$ — $115^{\circ}$ , смешанная проба с образцом не показывает депрессии. Остаток перегоняется в вакууме при  $92$ — $93^{\circ}/2$  мм. Получено 5,0 г (83,8% от теории) хлорангидрида ацетонилфосфиновой кислоты в виде бесцветных пластинок с т. пл.  $39$ — $40^{\circ}$ .

**Диэтиловый эфир  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты.** К раствору 47,9 г (0,2 моля) хлорангидрида  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты в 150 мл абс. серного эфира добавляют по каплям смесь 18,4 г (0,4 моля) абс. этилового спирта, 31,6 г (0,4 моля) пиридина и 25 мл серного эфира при перемешивании и охлаждении до  $0^{\circ}$ . Перемешивают еще 1 час, поднимая температуру до комнатной, затем кипятят 1 час и отсасывают. Фильтрат концентрируют и охлаждают до  $-10^{\circ}$ . Выпадают бесцветные кристаллы с т. пл.  $62$ — $63^{\circ}$ . Осадок, состоящий из хлоргидрата пиридина и эфира фосфиновой кислоты, обрабатывают 3 раза абс. серным эфиром при кипячении, эфирные вытяжки объединяют и концентрируют. При охлаждении выпадают крупные бесцветные кристаллы с т. пл.  $64$ — $65^{\circ}$ . Общий выход диэтилового эфира  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты 41 г (79% от теории). На открытом воздухе кристаллы медленно (через 10 дней) расплываются, отщепляя хлористый ацетил.

Найдено %: С 37,40; 37,18; Н 6,42; 6,42; Р 12,01; 11,99  
 $C_8H_{16}O_6PCl$ . Вычислено %: С 37,15; Н 6,23; Р 11,98



Этерификация хлорангидрида  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорпропилфосфиновой кислоты. А. В отсутствие основания. К раствору 35,5 г хлорангидрида  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорпропилфосфиновой кислоты (непосредственно после его получения) в 160 мл серного эфира добавляют по каплям в течение 20 мин. 12,9 г абс. этилового спирта при перемешивании, без внешнего охлаждения (при  $-3^\circ$  в течение полутора часов реакция не идет — исходный хлорангидрид выделен обратно). Нагревают полчаса при  $30^\circ$ , отгоняют эфир вместе с хлористым водородом, остаток перегоняют в вакууме. Получено 16,3 г (60% от теории) диэтилового эфира фосфонацетона с т. кип.  $101-102^\circ/2,5$  мм;  $n_D^{20}$  1,4364,  $d_4^{20}$  1,1117;  $MR_D$  найдено 45—73, вычислено 45,40.

Литературные данные: т. кип.  $106-106,5/8,6$  мм,  $n_D^{20}$  1,4332,  $d_4^{20}$  1,1127; т. кип.  $99-100^\circ/1,5$  мм,  $n_D^{20}$  1,4355,  $d_4^{20}$  1,1232 (2).

Б. В присутствии пиридина. К раствору 19,4 г хлорангидрида  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорпропилфосфиновой кислоты в 120 мл серного эфира добавляют по каплям смесь 7,1 г абс. этилового спирта и 12,1 г пиридина при перемешивании и охлаждении до  $0^\circ$ . Затем нагревают 1 час при  $35-40^\circ$ , осадок отсасывают и промывают эфиром. Через сутки вновь выпавший осадок отсасывают, из фильтрата после разгонки получают 6,8 г (47% от теории) фосфонацетона [с т. кип.  $122^\circ/8$  мм;  $n_D^{20}$  1,4370,  $d_4^{20}$  1,1129.

Этерификация хлорангидрида ацетонилфосфиновой кислоты. К смеси 10,2 г абс. этилового спирта, 16,8 г пиридина и 60 мл серного эфира добавляют по каплям при перемешивании в течение часа раствор 17,6 г хлорангидрида ацетонилфосфиновой кислоты в 40 мл серного эфира. Затем кипятят час, осадок отсасывают, из фильтрата отгоняют эфир и остаток перегоняют в вакууме. Получено 14,1 г (76,6% от теории) фосфонацетона с т. кип.  $94-95^\circ/1$  мм;  $n_D^{20}$  1,4370,  $d_4^{20}$  1,1131;  $MR_D$  найдено 45,70, вычислено 45,40.

Найдено %: С 43,34; Н 7,79; Р 15,88

$C_7H_{15}O_4P$ . Вычислено %: С 43,30; Н 7,79; Р 15,96

Получение фосфонацетальдегида. А. В ацетоне при комнатной температуре. 6 г диэтилового эфира  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты растворяют в 10 мл ацетона, добавляют 1 г воды и оставляют при комнатной температуре. Через 4 суток отгоняют ацетон и уксусную кислоту, остаток перегоняют в вакууме. Получено 2,8 г (66,6% от теории) диэтилового эфира фосфонацетальдегида с т. кип.  $92-93^\circ/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,4383,  $d_4^{20}$  1,1476;  $MR_D$  найдено 41,23, вычислено 40,79.

Б. В диоксане при нагревании. 9 г диэтилового эфира  $\beta$ -ацетокси- $\beta$ -хлорэтилфосфиновой кислоты растворяют в 25 мл диоксана, добавляют 1,2 г воды и нагревают 5 час. при  $55-65^\circ$ . Отгоняют диоксан и уксусную кислоту, остаток перегоняют в вакууме. Получено 4,2 г (67% от теории) фосфонацетальдегида с т. кип.  $92-93^\circ/2$  мм;  $n_D^{20}$  1,4382;  $d_4^{20}$  1,1473;  $MR_D$  найдено 41,23, вычислено 40,79.

Найдено %: С 39,92; 39,96; Н 7,27; 7,34; Р 17,02; 17,01

$C_6H_{13}O_4P$ . Вычислено %: С 40,01; Н 7,27; Р 17,20

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
6 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Ф. Луценко, М. Кирилов, ДАН, 128, 89 (1959). <sup>2</sup> Химия и применение фосфорорганических соединений, М., 1957, стр. 179.

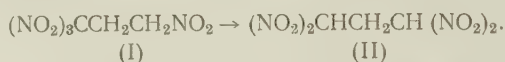


С. С. НОВИКОВ, А. А. ФАЙНЗИЛЬБЕРГ, С. А. ШЕВЕЛЕВ,  
И. С. КОРСАКОВА и К. К. БАБИЕВСКИЙ

# ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ТЕТРАНИТРОАЛКАНОВ

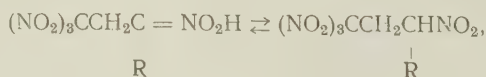
(Представлено академиком А. В. Топчиевым 9 I 1960)

Недавно нами было показано, что 1,1,1,3-тетранитропропан (I) изомеризуется в симметричный тетранитропропан (II) под действием аммиака в спиртовом растворе (1)



В настоящей работе найдено, что 1,1,1,3-тетранитропропан изомеризуется в симметричный тетранитропропан не только в присутствии аммиака, но и под влиянием некоторых других щелочных агентов — ацетата калия, метилата калия. При этом следует подчеркнуть, что природа растворителя оказывает существенное влияние на течение реакции. Так, если взаимодействие 1,1,1,3-тетранитропропана с ацетатом калия проводится в спиртовом растворе, наступает изомеризация и образуется 1,1,3,3-тетранитропропан с выходом 33,4%\*. Если же растворителем служит смесь ацетона со спиртом, изомеризация не имеет места, а происходит лишь отщепление нитрогруппы от исходного 1,1,1,3-тетранитропропана с образованием 1,1,3-тринитропропана. В присутствии метилата калия (в метаноле) 1,1,1,3-тетранитропропан (I) изомеризуется в симметричный тетранитропропан (II) с выходом 10,8%.

Желая выяснить, является ли изомеризация специфичной лишь для 1,1,1,3-тетранитропропана или ее претерпевают и другие аналогично построенные соединения, мы изучили отношение к основаниям 1,1,1,3-тетранитробутана и 1,1,1,3-тетранитропентана. Изучение этих соединений представляло дополнительный интерес в том отношении, что они, в отличие от 1,1,1,3-тетранитропропана, существуют в виде двух устойчивых форм — истинной и аци-формы (2). Сравнительное изучение изомеризации этих двух форм могло пролить свет на механизм реакции



(IIIa) R = CH<sub>3</sub>; (IVa) R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (IIIб) R = CH<sub>3</sub>; (IVб) R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

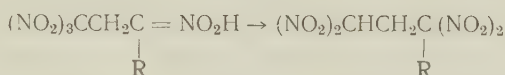
Оказалось, что аци-форма тетранитробутана (IIIa) легко изомеризуется в 1,1,3,3-тетранитробутан (V) под действием ацетата калия в спирте (выход 34,5%), метилата калия в метаноле (выход 36,7%), а также спиртового едкого кали (выход 12,1%). Изомеризацию можно осуществить также в присутствии диметиламина, однако выход продукта реакции в этих условиях не превышает нескольких процентов.

Истинная форма 1,1,1,3-тетранитробутана (IIIб) также изомеризуется в 1,1,3,3-тетранитробутан (V) под действием ацетата калия (выход 34,5%)

\* Здесь далее выход рассчитывался на калиевые соли соответствующих нитроалканов.

и спиртового едкого кали (выход 12,8%), однако, в отличие от аци-формы, не изомеризуется в присутствии метилата калия.

Аци-форма 1, 1, 1, 3-тетранитропентана (IVa), подобно 1, 1, 1, 3-тетранитропропану и 1, 1, 1, 3-тетранитробутану, также претерпевает изомеризацию, однако процесс идет лишь в присутствии ацетата калия. Выход продукта изомеризации — 1, 1, 3, 3-тетранитропентана (VI) составляет 14, 5%. В присутствии других щелочных агентов изомеризация не имеет места.

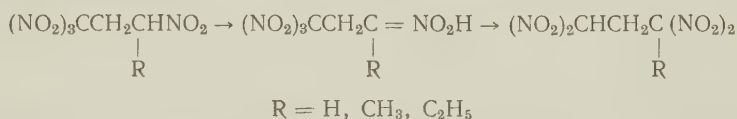


(IIIa) R = CH<sub>3</sub>; (IVa) R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>      (V) R = CH<sub>3</sub>; (VI) R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.

Наконец, истинная форма 1, 1, 1, 3-тетранитропентана (IVб) вовсе не изомеризуется в присутствии щелочных агентов.

Следует отметить, что 1, 1, 1, 3-тетранитробутан и 1, 1, 1, 3-тетранитропентан (как аци-, так и истинные формы) не изомеризуются в присутствии аммиака, в отличие от 1, 1, 1, 3-тетранитропропана.

Сопоставляя результаты, полученные при изучении аци- и истинных форм 1, 1, 1, 3-тетранитробутана и 1, 1, 1, 3-тетранитропентана, нетрудно заметить, что аци-формы изомеризуются легче, чем соответствующие истинные формы. На основании этого факта можно предположить, что изомеризация 1, 1, 1, 3-тетранитроалканов протекает через стадию образования аци-формы:



Продукты изомеризации — 1, 1, 3, 3-тетранитроалканы (II), (V) и (VI) выделялись в виде их калиевых солей, которые анализировались на калий.

Калиевые соли действием брома переводились в соответствующие бромиды — 1,3-дибром-1, 1, 3, 3-тетранитропропан, 1-бром 1, 1, 3, 3-тетранитробутан и 1-бром-1, 1, 3, 3-тетранитропентан.

На основании результатов, полученных в настоящей работе, можно сделать вывод, что изомеризация с перемещением нитро-группы является общей реакцией для 1, 1, 1, 3-тетранитроалканов, обладающих прямой цепью углеродных атомов.

### Экспериментальная часть

Изомеризация 1, 1, 1, 3-тетранитропропана (I) в 1, 1, 3, 3-тетранитропропан (II).

а) В присутствии ацетата калия. К раствору 5,6 г (0,025 моля) 1, 1, 1, 3-тетранитропропана в 35 мл спирта прибавляли по каплям при перемешивании и охлаждении льдом раствор 4,9 г (0,05 моля) плавленного ацетата калия в 25 мл спирта, поддерживая температуру 0°. После добавления ацетата калия перемешивали 2,5 часа при 0° и 1 час при комнатной температуре. Отсасывали выпавший осадок, промывали его небольшим количеством ледяной воды, затем ацетоном, небольшим количеством сухого эфира и высушивали на воздухе. Получено 2,5 г (33,4%) дикалиевой соли 1, 1, 3, 3-тетранитропропана. Т. пл. 221° (с разложением) (после перекристаллизации из воды).

Найдено %: К 26,41; 26,22  
C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>K<sub>2</sub>. Вычислено %: К 26,03

б) В присутствии метилата калия. К раствору 4,5 г (0,02 моля) 1, 1, 1, 3-тетранитропропана в 15 мл. абс. метанола при-

бавляли по каплям при перемешивании и охлаждении льдом 40 мл 1 N раствора метилата калия (0,04 моля), поддерживая температуру не выше 0°. После добавления метилата калия перемешивали 1 час при 0° и 1 час при 10°. Выпавший осадок отсасывали и многократно промывали ацетоном. Остаток промывали небольшим количеством сухого эфира и высушивали на воздухе. Получено 0,65 г (10,8%) дикалиевой соли 1, 1, 3, 3-тетранитропропана.

Найдено %: К 26,26; 26,17  
 $C_3H_2N_4O_8K_2$ . Вычислено %: К 26,03

Из этой соли был получен 1,3-дибром-1,1,3,3-тетранитропропан (1).

Изомеризация аци-формы 1,1,1,3-тетранитробутана (IIIa) в 1, 1, 3, 3-тетранитробутан (V).

а) В присутствии ацетата калия. 4 г (0,0168 моля) аци-формы 1,1,1,3-тетранитробутана растворяли при 0° в 24 мл спирта. К полученному раствору добавляли по каплям при перемешивании и охлаждении льдом раствор 1,7 г (0,0174 моля) плавленного ацетата калия в 20 мл спирта, поддерживая температуру 6—8°. Затем перемешивали 4 часа при комнатной температуре. Раствор декантировали, к оставшемуся осадку добавляли немного ледяной воды, отсасывали кристаллический продукт реакции, промывали его небольшим количеством холодного спирта и эфира и высушивали на воздухе. Получено 1,6 г (34,5%) калиевой соли 1, 1, 3, 3-тетранитробутана. Т. пл. 118° (с разложением) (после перекристаллизации из 50% метанола). Литературные данные: т. пл. 137—138° (3).

Найдено %: К 14,09; 14,17  
 $C_4H_5N_4O_8K$ . Вычислено %: К 14,16

б) В присутствии метилата калия. К 7,5 мл. 1 N раствора метилата калия (0,0075 моля) и 3 мл абс. метанола добавляли несколькими порциями при перемешивании и охлаждении льдом с солью 1,8 г (0,0075 моля) аци-формы 1,1,1,3-тетранитробутана, поддерживая температуру ниже —5°. Затем перемешивали при —10° в течение 45 мин., отсасывали выпавший осадок, промывали его небольшими количествами ледяной воды, холодного спирта, сухого эфира, высушивали на воздухе и перекристаллизовывали из 50% метанола. Получали 0,75 г (36,7%) калиевой соли 1,1,3,3-тетранитробутана\*.

в) В присутствии едкого кали. 2,5 г (0,0105 моля) аци-формы 1, 1, 1, 3-тетранитробутана растворяли при 0° в 10 мл спирта. К полученному раствору добавляли при перемешивании и охлаждении льдом раствор 0,6 г (0,0107 моля) едкого кали в 10 мл спирта, поддерживая температуру не выше 10°. Затем перемешивали при комнатной температуре 3,5 часа, раствор декантировали, к оставшемуся осадку добавляли немного ледяной воды, отсасывали кристаллический продукт реакции, промывали его небольшим количеством холодного спирта, эфиром и высушивали на воздухе. Получено 0,35 г (12,1%) калиевой соли 1, 1, 3, 3-тетранитробутана.

1-Бром-1, 1, 3, 3-тетранитробутан. 2,6 г (0,0094 моля) калиевой соли 1,1,3,3-тетранитробутана покрывали слоем эфира и при перемешивании и охлаждении льдом добавляли рассчитанное количество брома. Эфирный раствор фильтровали и высушивали хлористым кальцием. После удаления эфира получали 3 г (100%) кристаллического 1-бром-1,1,3,3-тетранитробутана. Т. пл. 46° (после перекристаллизации из гексана при 40° с последующим вымораживанием).

Найдено %: Br 25,13; 25,26  
 $C_4H_5N_4O_8Br$ . Вычислено %: Br 25,22

\* В этом и в последующих опытах калиевая соль 1,1,3,3-тетранитробутана анализировалась на калий, а также идентифицировалась по температуре плавления. Эти данные не приводятся во избежание повторения.



Изомеризация истинной формы 1,1,1,3-тетранитробутана (IIIб) в 1,1,3,3-тетранитробутан (V).

а) В присутствии ацетата калия. К раствору 4 г (0,0168 моля) истинной формы 1,1,1,3-тетранитробутана в 32 мл спирта прибавляли по каплям при перемешивании и охлаждении холодной водой раствор 1,65 г (0,0168 моля) плавленного ацетата калия в 18 мл спирта, поддерживая температуру 15—18°. Затем перемешивали при комнатной температуре 4,5 часа, отсасывали выпавший осадок, промывали его небольшими количествами ледяной воды, холодного спирта, эфира и высушивали на воздухе. Получено 1,6 г (34,5%) калиевой соли 1,1,3,3-тетранитробутана.

б) В присутствии едкого кали. К раствору 1 г (0,0042 моля) истинной формы 1,1,1,3-тетранитробутана в 8 мл спирта добавляли при перемешивании и охлаждении ледяной водой раствор 0,25 г (0,0045 моля) едкого кали в 4 мл спирта, поддерживая температуру не выше 10°. Затем перемешивали 3 часа при комнатной температуре и оставляли на 3 суток. Раствор декантировали, к оставшемуся осадку добавляли немного ледяной воды, отсасывали кристаллический продукт реакции, промывали его холодным спиртом и эфиром и высушивали на воздухе. Получено 0,15 г (12,8%) калиевой соли 1,1,3,3-тетранитробутана.

Изомеризация аци-формы 1,1,1,3-тетранитропентана (IVа) в 1,1,3,3-тетранитропентан (VI). 3 г (0,012 моля) ациформы 1,1,1,3-тетранитропентана растворяли в 12 мл спирта при 0°. К полученному раствору прибавляли по каплям при перемешивании и охлаждении ледяной водой раствор 1,2 г (0,0123 моля) плавленного ацетата калия в 12 мл спирта. После добавления ацетата калия перемешивали 2 часа при 0°, затем 3 часа при комнатной температуре и оставляли на 5 суток. Отсасывали выпавший осадок, промывали его небольшими количествами ледяной воды, холодного спирта, эфира и высушивали на воздухе. Получено 0,5 г (14,5%) калиевой соли 1,1,3,3-тетранитропентана. Т. пл. 135° (с разложением) (после перекристаллизации из 50% метанола).

Найдено %: К 13,15; 13,35  
 $C_5H_7N_4O_8K$ . Вычислено %: К 13,47

1-Бром-1,1,3,3-тетранитропентан. 1,1 г (0,0038 моля) калиевой соли 1,1,3,3-тетранитропентана покрывали эфиром и при перемешивании и охлаждении ледяной водой добавляли рассчитанное количество брома. Эфирный раствор фильтровали, высушивали хлористым кальцием. После удаления эфира получали 1,1 г (88%) жидкого 1-бром-1,1,3,3-тетранитропентана,  $n_D^{20}$  1,5060 (очищен путем растворения в гексане с последующим вымораживанием).

Найдено %: Br 24,16; 24,02  
 $C_5H_7N_4O_8Br$ . Вычислено %: Br 24,14

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
9 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> С. С. Новиков, А. А. Файнзильберг, С. А. Шевелев и др., ДАН, 124, 589 (1959). <sup>2</sup> С. С. Новиков, К. К. Бабиевский, И. С. Корсакова, ДАН, 125, 560 (1959); Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1847. <sup>3</sup> M. Frankel, J. Org. Chem., 23, 913 (1958).



В. В. ПАТРИКЕЕВ, академик А. А. БАЛАНДИН, Е. И. КЛАБУНОВСКИЙ,  
Ю. С. МАРДАШЕВ и Г. И. МАКСИМОВА

## СЕЛЕКТИВНОСТЬ ДЕЙСТВИЯ АДСОРБЕНТА, СФОРМОВАННОГО В ПРИСУТСТВИИ БАКТЕРИЙ, В ОТНОШЕНИИ ОПТИЧЕСКИХ ИЗОМЕРОВ

Разделение рацематов адсорбционным путем представляет значительный теоретический и практический интерес. Известны методы разделения рацематов путем избирательного растворения антиподов в оптически активном растворителе (или пленке оптически активного соединения, нанесенного на адсорбент). Разделение в этом случае основано на образовании лабильных диастереоизомеров, а разделение последних может быть осуществлено и на обычных адсорбентах <sup>(1)</sup>. Известно большое число природных стереоспецифических адсорбентов, способных частично (или нацело) разделять рацематы. К таким адсорбентам относятся соединения сравнительно сложного строения: белки, углеводы. Возможно разделение рацематов и на оптически активном кварце. Однако общие закономерности разделения рацематов на таких адсорбентах еще не найдены. Поэтому в последнее время обращается внимание на изучение синтетических адсорбентов с заданной разделяющей адсорбционной способностью.

В работах М. В. Полякова с сотр. <sup>(2)</sup> впервые был предложен метод приготовления адсорбентов — гелей кремневой кислоты, обнаруживающих избирательную адсорбцию к компоненту, в присутствии которого происходило формирование геля. Избирательная адсорбция силикагеля была найдена для бензола, толуола, ксилола. Позднее Дикки и другие авторы <sup>(3, 4)</sup> показали существование такой адсорбции у силикагелей по отношению к ряду красителей. Избирательность адсорбции объяснялась <sup>(2)</sup> образованием «отпечатков» молекул формователя на поверхности адсорбента.

Однако указанные авторы не распространили метод на получение оптически избирательных адсорбентов. Впервые такой адсорбент получили Курти и Коломбо <sup>(5)</sup>. На силикагеле, образованном в присутствии (+)-камфорсульфокислоты, удалось разделить на 10% миндальную кислоту и на 30% рацемическую камфорсульфокислоту. Грубхофер и Шлейт <sup>(6)</sup> повысили эффективность адсорбентов, используя ионообменную смолу, в которой карбоксильные группы были этерифицированы хинином. Смола, содержащая 35% хинина, приобрела способность почти нацело разделять рацемическую миндальную кислоту. Силикагель, сформованный в присутствии хинина или хинидина, применен для установления конфигурации соединений, родственных хинину или хинидину <sup>(7)</sup>.

Нами получен оптически избирательный адсорбент на основе силикагеля, сформованного в присутствии диссимметрических культур бактерий *Vas. tuscoides*. Возможность получения такого оптически избирательного адсорбента основана на следующих соображениях.

Почвенные бактерии *Vas. tuscoides* — чрезвычайно распространенные микроорганизмы, встречающиеся почти во всех почвах (до 225 тыс. на грамм почвы). Общий вид их колоний, выращенных в сосудах с питательной средой, напоминает спиральную туманность с направлением выростов против движения часовой стрелки (левая форма). Почти все почвы террито-

ии СССР заселены этой левой формой, за исключением некоторых районов, где сохранилась реликтовая фауна и флора третичного периода. Там преобладает правая, инверсная форма бактерий. Высказывалось предположение, что макродиссимметрия формы колоний обусловлена диссимметрией рецепторов, имеющихся в протоплазме, которые весьма чувствительны к воздействию оптически активных ядов. На левую форму *Vac. mycoides* большее воздействие оказывает (—)-акрихин, чем (—)-акрихин, а для инверсной правой формы более ядовит (+)-акрихин (?). Обнаружена разница в развитии правой и левой колоний и в присутствии оптических изомеров других соединений. Можно ожидать проявления диссимметрических рецепторов также в адсорбции путем создания «отпечатков» на поверхности адсорбента.

Адсорбенты готовились по следующей выработанной нами методике. Две порции кислого геля кремневой кислоты отмывались до нейтральной реакции, вода сливалась, и гель заливался стандартным мясопептонным бульоном. Затем оба образца геля засеивались правой и левой культурой *Vac. mycoides*. После достижения максимального развития культуры (10 дней при 28°) питательная среда сливалась и силикагель подвергался сушке сначала в вакууме, а затем при 120° в течение 6 час. Органические остатки удалялись нагреванием силикагеля на водяной бане с пергидролем до окончания выделения кислорода. После этого силикагель промывался водой и сушился при 120—150° в течение 2 час. Для сравнения адсорбции получен в тех же условиях, но в отсутствие бактерий, контрольный образец силикагеля (удельная поверхность БЭТ по бензолу 220 м<sup>2</sup>/г, эффективный радиус пор по Кельвину 80 Å).

Оптически избирательная адсорбция полученных трех образцов измерялась по количеству адсорбированных оптических изомеров линалоола. Применялся (—)-линалоол с т. кип. 90—91°/15 мм,  $d_4^{20}$  0,8679;  $n_D^{20}$  1,4634;  $[\alpha]_D^{20} = -18,14^\circ$  (93,6% оптической чистоты) и (+)-линалоол с т. кип. 90—92°/15 мм,  $d_4^{20}$  0,8660;  $n_D^{20}$  1,4650;  $[\alpha]_D^{20} = +13,5^\circ$  (70,3% оптической чистоты).

Адсорбция измерялась на вакуумной установке весовым методом (точность  $1 \cdot 10^{-5}$  г) с помощью кварцевых пружинных весов Мак Бена при 20°. После продолжительной тренировки образцов в течение 8 час. при 120° в вакууме производилось измерение адсорбции сначала одного, а затем на свежих образцах другого оптического изомера линалоола. В табл. 1 приведены данные по адсорбции на исследованных трех образцах силикагелей.

Таблица 1

Адсорбент	Адсорбция в ммол/г адсорбента		Отношение адсорбированных ммол.	
	(—)-линалоол	(+)-линалоол	(—)-линалоол (+)-линалоол	(+)-линалоол (—)-линалоол
Контрольный силикагель	0,91	1,14	0,80	1,24
Силикагель, сформованный с правой инверсной культурой <i>Vac. mycoides</i>	0,145	0,74	0,195	5,12
Силикагель, сформованный с левой колонией <i>Vac. mycoides</i>	1,659	0,208	8,0	0,125

Упругость пара линалоола невелика (1 мм при 40°), поэтому изотерму адсорбции построить не удалось. В табл. 1 приведены количества миллимолей спирта, адсорбированного при насыщении. О насыщении судили по прекращению привеса в течение 2,5 час.

Полученные данные обнаруживают существенную разницу в избирательной адсорбции обоих образцов силикагелей, которая значительно отлича-

ется от адсорбции на контрольном образце. Силикагель, сформованный в присутствии правой, инверсной колонии *Vas. muscoides* в 5,12 раза адсорбирует больше (+)-линалоола, чем его изомера. Силикагель, сформованный в присутствии левой формы *Vas. muscoides*, в 8,0 раз адсорбирует больше (—)-линалоол, чем (+)-линалоол. Небольшая разница в адсорбируемости (+)- и (—)-линалоола на контрольном образце силикагеля объясняется возможными примесями в исходном линалооле. (—)-Линалоол адсорбируется в 11,4 раза лучше на «левом» силикагеле, чем на «правом», а (+)-линалоол в 3,6 раза лучше на правом силикагеле, чем на левом. Если сравнить селективности полученных адсорбентов (т. е. степени преимущественно адсорбированного одного оптического изомера), то отношения селективностей левого силикагеля к правому и правого к левому одинаковы и составляют 41.

Предложенный метод получения стереоспецифического адсорбента помимо известного препаративного значения представляет интерес для понимания связи молекулярной диссимметрии и диссимметрии колонии, поскольку таким косвенным путем подтверждается оптически избирательное поведение диссимметрических рецепторов у диссимметрических организмов. До сих пор прямого доказательства этому еще не было дано; попытка поляриметрическим путем показать различную оптическую активность аминокислотных составляющих у левых и правых форм *Aplexa hypnorum*, *Fruticicola lantzi* Lindh. и др. окончилась неудачей<sup>(8)</sup>. Нами продолжаются опыты по выяснению роли питательной среды в формировании специфической поверхности силикагелей.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
12 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Е. И. Клабуновский, Усп. хим., **27**, 949 (1958). <sup>2</sup> М. В. Поляков, З. З. Высоцкий, ЖФХ, **2**, 799 (1931); Получ. структура и свойства адсорбентов, Научно-техн. конфер. Ленингр. 1957 г., Л., 1959, стр. 14. <sup>3</sup> F. H. Dickey, J. Phys. Chem., **59**, 695 (1955). <sup>4</sup> R. G. Holdeman, P. H. Emmett, J. Phys. Chem., **59**, 1039 (1955). <sup>5</sup> R. Curti, U. Colombo, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3961 (1952). <sup>6</sup> W. Grubhofer, L. Schleith, Naturwiss., **40**, 508 (1953). <sup>7</sup> В. В. Алпатов, ДАН, **59**, 1365 (1948). <sup>8</sup> А. Р. Кизель, ДАН, **31**, 602 (1941); **25**, 481 (1939).



Э. Г. ПЕРЕВАЛОВА, О. А. НЕСМЕЯНОВА и И. Г. ЛУКЬЯНОВА

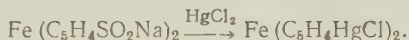
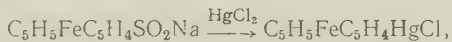
## ФЕРРОЦЕНСУЛЬФИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 12 I 1960)

Ранее (1) мы описали получение сульфеновой кислоты восстановлением ферроценсульfoxлорида цинковой пылью. В настоящей работе мы синтезировали ферроцендисульфеновую кислоту и изучили свойства обеих кислот.

Ферроцендисульфидиновая кислота была получена восстановлением хлорангидрида ферроцендисульфидокислоты цинковой пылью. Она плохо растворима в воде и органических растворителях, растворы ее быстро разлагаются. Динатриевая соль ферроцендисульфидиновой кислоты значительно устойчивее.

Ферроценсульфиновые кислоты, как моно-, так и дикислота, реагируют с сулемой подобно бензолсульфиновой кислоте, давая моно- и ди(хлор-меркур) ферроцены с высоким выходом



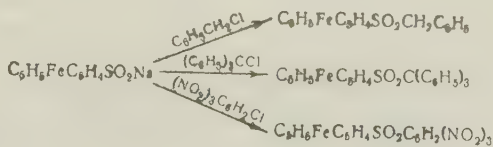
Мы пытались аналогичным способом, действуя хлористым оловом на натриевую соль сульфитовой кислоты, получить ферроценовое производное олова, но оказалось, что происходит восстановление и образуется дитиоферроценолят олова



Тиоферроценолят олова был идентифицирован превращением его в тиоферроценилбензоат.

Далее мы использовали ферроценмоносульфоновую кислоту для синтеза ферроценилсульфонов.

Ранее <sup>(2)</sup> мы получили фенилферроценилсульфон и диферроценилсульфон при действии галоидоангидридов соответствующих сульфокислот на диферроценилртуть. В настоящей работе мы синтезировали бензил-, трифенилметил- и пикрилферроценилсульфон при взаимодействии натриевой соли ферроценмоносульффиновой кислоты с хлористым бензилом, трифенилхлорметаном и пикрилхлоридом соответственно:

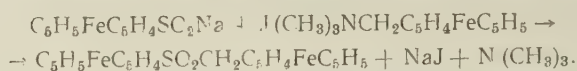


Выходы высокие (80—88% от теоретического).

Ферроценил(ферроценилметил)сульфон был получен с хорошим выходом при нагревании водного раствора натриевой соли ферроценсульфино-



вой кислоты с йодметилатом (N,N-диметиламинометил)ферроцена



### Экспериментальная часть

Реакция натриевой соли ферроценсульфиновой кислоты с сулемой. К водному раствору 0,31 г (0,001 моля) натриевой соли ферроценсульфиновой кислоты был добавлен спиртовой раствор 0,27 (0,001 моля) сулемы. Сразу выпал осадок хлормеркурферроцена<sup>(3)</sup>, который был отфильтрован и высушен. Вес 0,41 г. Выход количественный. Т. пл. и т. пл. смеси с хлормеркурферроценом 194—196°.

Тиоферроценолят олова. К суспензии 0,37 г (0,0012 моля) натриевой соли сульфиновой кислоты в спирте было добавлено 0,5 г хлористого олова. Выпавший на холоду светло-желтый осадок при нагревании превратился в красное кристаллическое вещество — тиоферроценолят олова. Вес 0,2 г (выход 74 % от теоретического). Тиоферроценолят олова хорошо растворим в бензоле, хуже в эфире, нерастворим в петролейном эфире и *n*-гептане; очищен осаждением петролейным эфиром из бензольного раствора.

Найдено %: С 43,68; 43,59; Н 3,34; 3,37  
 $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{FeS}_2\text{Сп.}$  Вычислено %: С 43,42; Н 3,25

При действии на тиоферроценолят олова соляной кислоты был получен ферроценилмеркаптан, который был выделен в виде бензоильного производного. Т. пл. и т. пл. смешанной пробы с заведомым образцом 138—139°.

Трифенилметилферроценилсульфон. Суспензия в эфире 0,55 г (0,0018 моля) натриевой соли ферроценилсульфиновой кислоты и 0,5 г (0,0018 моля) трифенилхлорметана нагревалась в течение 4 час. Выпавший осадок трифенилферроценилсульфона был перекристаллизован из *n*-бутилового спирта. Трифенилметилферроценилсульфон представляет собой желтое кристаллическое вещество, плохо растворимое в органических растворителях, плавится с разложением при 220—221°.

Найдено %: С 70,09; 70,14; Н 5,07; 5,04; S 6,35; 6,24; Fe 11,54; 11,32  
 $\text{C}_{25}\text{H}_{24}\text{FeO}_2\text{S.}$  Вычислено %: С 70,61; Н 4,91; S 6,48; Fe 11,38

Бензилферроценилсульфон. Спиртовой раствор 0,55 г (0,0018 моля) натриевой соли ферроценилсульфиновой кислоты и 0,5 г хлористого бензила нагревались в течение 4 час. до кипения. Затем растворитель был отогнан, остаток экстрагирован бензолом. Бензольные вытяжки хроматографировались на колонке с окисью алюминия. Бензилферроценилсульфон был вымыт бензолом. После перекристаллизации из спирта т. пл. 144—146°. Выход 0,4 г (80 % от теоретического).

Найдено %: С 59,88; 60,01; Н 4,87; 4,84; Fe 16,20; 15,98  
 $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{FeO}_2\text{S.}$  Вычислено %: С 60,01; Н 4,73; Fe 16,46

Пикрилферроценилсульфон. Смесь 0,55 г (0,0018 моля) натриевой соли ферроценсульфиновой кислоты и 0,87 г (0,0035 моля) пикрилхлорида нагревалась в спирте в течение часа. Выпавший в виде темно-фиолетового кристаллического осадка пикрилферроценилсульфон был очищен трехкратным переосаждением из бензола *n*-гептаном, содержит 0,5 молекулы кристаллизационного бензола. Пикрилферроценилсульфон хорошо растворим в бензоле, плохо — в этиловом и бутиловом спиртах, нерастворим в эфире и петролейном эфире; не плавится, при сжигании взрывает. Выход 88 % от теоретического.

Найдено %: С 45,37; 45,39; Н 2,87; 3,15; S 6,37; 6,17; Fe 11,46; 11,68  
 $\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{FeO}_3\text{SN}_3.$  Вычислено %: С 45,59; Н 2,82; S 6,41; Fe 11,16

Ферроценил (ферроценилметил)сульфон\*. Раствор 4 г (0,0036 моля) йодметилата (N, N-диметиламинометил) ферроцена<sup>(1)</sup> в 150 мл воды был прилит к раствору 1 г (0,0032 моля) натриевой соли ферроценсульфиновой кислоты в 70 мл воды. Смесь нагревалась в течение 3 час. при 80—90° и затем в течение 2 час. до кипения. Выпавший желтый осадок сульфона отфильтрован, тщательно промыт водой и высушен в вакуум-эксикаторе. Вес 1,35 г. Из фильтрата после подкисления конц. HCl выделено еще 0,15 г сульфона. Общий выход 1,5 г (92% от теоретического). Т. разл. выше 175—180° после переосаждения *n*-гептаном из бензольного раствора.

Найдено %: C 55,98; 56,19; H 4,55; 4,41; Fe 24,36; 24,25; S 6,95; 7,18  
 $C_{21}H_{20}FeSO_2$ . Вычислено %: C 56,30; H 4,47; Fe 24,94; S 7,40

Дихлорангидрид ферроцендисульфокислоты\*\*. К 100 мл  $POCl_3$  было прибавлено небольшими порциями 32 г (0,074 моля) комплекса ферроцендисульфокислоты с диоксаном<sup>(5)</sup>. Смесь нагревалась на водяной бане в течение 40 мин., затем была охлаждена и вылита на лед. Осадок отфильтрован и несколько раз экстрагирован горячим дихлорэтаном. Раствор дихлорангидрида дисульфокислоты в дихлорэтано высушен сульфатом магния. Дихлорэтан отогнан до начала кристаллизации. Выпавший при охлаждении до 0° дихлорангидрид ферроцендисульфокислоты отфильтрован и промыт дихлорэтаном. Вес 15 г. Из маточного раствора выделено еще 2 г дихлорангидрида. Общий выход 17 г (60% от теоретического). Дихлорангидрид ферроцендисульфокислоты перекристаллизован из смеси (1 : 1) дихлорэтана с  $CCl_4$ ; при нагревании выше 150° бурно разлагается.

Ферроцендисульфоновая кислота и ее натриевая соль. Насыщенный бензольный раствор 6 г (0,0145 моля) дихлорангидрида ферроцендисульфокислоты нагревался с 10 г цинковой пыли и 1 мл воды в течение 3—4 час. (до полного обесцвечивания бензольного раствора). Во время нагревания 3 раза были добавлены новые порции цинковой пыли (по 2 г) и воды (по 0,5 мл). Затем осадок был отфильтрован и обработан при нагревании 4 порциями (по 150 мл) насыщенного на холоду раствора соды. Содовый раствор осторожно при охлаждении ледяной водой, чтобы избежать разложения ферроцендисульфоновой кислоты, был подкислен конц. HCl. Выпал хлопьевидный осадок ферроцендисульфоновой кислоты. Вес 2,75 г. Выход 56% от теоретического\*\*\*. Ферроцендисульфоновая кислота — желтое порошкообразное вещество с т. разл. 126—128°, плохо растворима в воде и в органических растворителях. При нагревании ее растворов происходит быстрое разложение. Натриевая соль ферроцендисульфоновой кислоты была получена осаждением 40% щелочью из спиртовых или водных слабощелочных растворов, а также непосредственно из содового раствора ее натриевой соли. После перекристаллизации из спирта натриевая соль дисульфоновой кислоты представляет собой желтое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, метилом и этиловом спиртах; при нагревании разлагается не плавясь при 290—298°; содержит 3 молекулы кристаллизационной воды.

Найдено %: C 28,97; 28,90; H 3,75; 3,64; S 14,82; 14,92  
 $C_{10}H_{14}FeO_7S_2Na_2$ . Вычислено %: C 29,1; H 3,42; S 15,35

\* Ферроценил(ферроценилметил)сульфон получен совместно с Л. С. Шиловцевой и А. А. Пономаренко.

\*\* Ранее<sup>(1)</sup> мы описали получение дихлорангидрида ферроцендисульфокислоты из свинцовой соли дисульфокислоты. В настоящей работе мы нашли, что дихлорангидрид хорошо получается из комплекса ферроцендисульфокислоты с диоксаном, что делает излишним приготовление свинцовой соли.

\*\*\* При получении ферроцендисульфоновой кислоты имеется какая-то невыясненная нами тонкость, так как иногда выделить ее подкислением содового раствора конц. HCl не удавалось, несмотря на тщательное соблюдение условий успешных опытов.

Реакция натриевой соли ферроцендисульфидной кислоты с сулемой. При нагревании 0,32 г (0,0078 моля) спиртового раствора натриевой соли ферроцендисульфидной кислоты и 0,55 г (0,002 моля) сулемы образовался ферроценди(меркурхлорид) (<sup>3</sup>) (выделился в виде желтого осадка). Выход 0,41 г (80% от теоретического)

Найдено %: С 18,64; 18,57 Н 1,49; 1,36  
 $C_{10}H_8FeHg_2Cl_2$ . Вычислено %: С 18,32; Н 1,23

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
3 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., ДАН, **119**, 949 (1958)  
<sup>2</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, О. А. Несмеянова, ДАН, **119**, 288 (1958). <sup>3</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова и др., ДАН, **97**, 459 (1954). <sup>4</sup> J. M. Osgerby, P. L. Pauson, J. Chem. Soc., **1958**, 656. <sup>5</sup> А. Н. Несмеянов, Э. Г. Перевалова, С. С. Чуранов, ДАН, **114**, 335 (1957)

М. А. ПРЯНИШНИКОВА, Г. М. ДУГАЧЕВА, А. Ф. ПЛАТЭ и А. Г. АНИКИН

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУР КРИСТАЛЛИЗАЦИИ БИЦИКЛО-(2,2,1)-ГЕПТАДИЕНА-2,5 И ЦИКЛОГЕПТАТРИЕНА И ИХ СМЕСЕЙ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 14 I 1960)

Недавно <sup>(1)</sup> нами были описаны синтез и некоторые физические свойства бицикло-(2,2,1)-гептадиена-2,5 (I) — исходного вещества для производства инсектицида альдрина — и продукта его изомеризации — циклогепта-триена (II)



Известно, что параметром, наиболее чувствительным к наличию в веществе посторонних примесей и наиболее пригодным для определения степени чистоты препарата, является температура кристаллизации. Поэтому в настоящей работе определены температуры кристаллизации, криоскопические константы и степень чистоты углеводородов (I) и (II). Изучена также диаграмма плавкости системы бициклогептадиен — циклогепта-триен. Криоскопический метод, которым мы пользовались, опубликован ранее <sup>(2)</sup>.

Предварительно углеводороды очищали двухкратной разгонкой на колонке эффективностью 50 т. т. со стеклянной насадкой. Для исследования брали несколько полученных при разгонке средних фракций, находящихся на плато и имеющих одинаковые температуры кипения, показатель преломления и удельный вес. Это дало возможность установить, какая фракция является наиболее чистой. Количество примесей определялось по понижению температуры кристаллизации. Для проведения каждого эксперимента требовалось 1,5—2 мл вещества. Температура кристаллизации измерялась с точностью до  $\pm 0,05^\circ\text{C}$ . Полученные данные, а также другие константы исследованных веществ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Углеводород	Т-ра кип., °C	$n_D^{20}$	$d_4^{20}$	Т-ра кристаллизации, °C		Криоско- пическая константа, мол. доли на °C	Чистота препарата, мол. %
				исходного вещ.	абсолютно чист. вещ.		
Бицикло-(2,2,1)- гептадиен-2,5	90,3	1,4702	0,9064	—19,1	—18,9	0,007	99,86
Циклогепта-триен	115,6	1,5244	0,8915	—75,1	—74,8	0,005	99,85

На рис. 1 и 2 изображены кривые кристаллизации исходных препаратов. Имеющиеся в литературе данные по температуре кристаллизации бицикло-гептадиена носят ориентировочный характер ( $\sim -25^\circ$ ) <sup>(3)</sup>. Поэтому мы их не обсуждаем. Температура кристаллизации циклогепта-триена определялась Колером <sup>(4)</sup> и Финке <sup>(5)</sup>. Данные Колера ( $-79,49^\circ$ ) значительно отличаются



от наших. Такое, на первый взгляд, большое расхождение температур кристаллизации при близких температурах кипения и показателях преломления (т. кип.  $115,50^\circ$ ,  $n_D^{20}$  1,5243) по существу вполне естественно, так как циклогептатриен имеет малую криоскопическую константу 0,003564 (размерность криоскопической константы дается в мольных долях на градус Цельсия). Это означает, что даже очень маленькое количество примесей приводит к заметному понижению температуры кристаллизации.

По нашим вычислениям препарат Келера содержал около 2,3% примеси, что весьма вероятно, так как вещество очень легко изменяется. Надо отметить, что при определении температуры кристаллизации циклогептатриена следует тщательно предохранять вещество от воздуха, так как даже

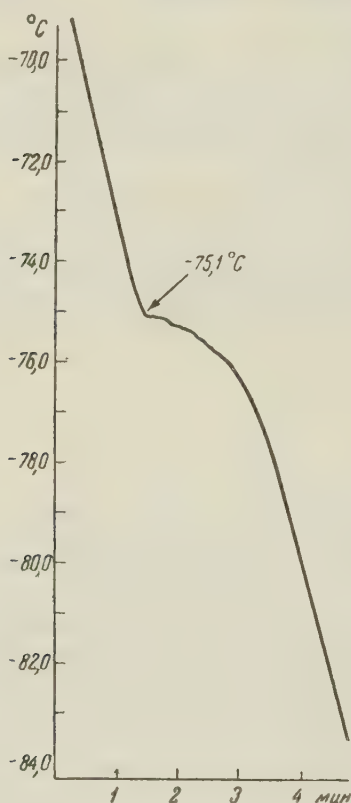


Рис. 1. Кривая кристаллизации циклогептатриена

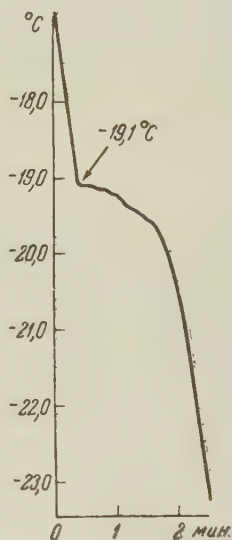


Рис. 2. Кривая кристаллизации бициклогептадиена

недолгое (1 час) стояние препарата открытым на воздухе уже приводит к снижению температуры кристаллизации. Позднее Финке<sup>(5)</sup> получил температуру кристаллизации циклогептатриена, совпадающую с нашей ( $-75,24^\circ$ ). Приведенная им криоскопическая константа (0,003564) также близка к нашей.

Криоскопические константы веществ, необходимые для оценки чистоты, мы определяли методом измерения понижения температуры кристаллизации от определенного количества искусственно введенной примеси. К (I) и (II) были прибавлены различные количества (от 0,5 до 2%) толуола и *n*-гептана. Полученные результаты во всех случаях для одного и того же вещества совпали. Затем мы попытались загрязнить (I) и (II) друг другом. Они могут быть получены при одном и том же синтезе. Это делает вероятным в случаях, когда вещества недостаточно очищены, взаимное загрязнение (при тщательной очистке эта вероятность уменьшается, поскольку, как видно из табл. 1, их параметры достаточно различны).

Мы поставили опыты, в которых прибавляли различные количества (I) к (II), и наоборот, и наблюдали пропорциональность между изменением тем-

\* Этим, в частности, объясняется большой наклон площадок кривых кристаллизации циклогептатриена и бициклогептадиена, приведенных на рис. 1 и 2.

температуры кристаллизации и количеством искусственной примеси. При загрязнении бициклогептадиена циклогептатриеном наблюдается обычная картина понижения температуры кристаллизации от примесей. При небольшой загрязненности температура кристаллизации понижается пропорционально количеству прибавленной примеси в соответствии с законами для идеальных и разбавленных растворов (табл. 2).

Таблица 2

№№ п.п.	Состав исследованной смеси, %		Т-ра кристаллизации, °С	Разность между температурами кристаллизации смеси и циклогептатриена, °С
	бициклогептадиен	циклогептатриен		
1	—	100,00	—75,07	—
2	0,21	99,79	—75,23	—0,16
3	0,44	99,56	—75,40	—0,33
4	0,80	99,20	—75,13	—0,06
5	1,67	98,33	—74,81	+0,26
6	3,38	96,62	—73,69	+1,38
7	7,26	92,74	—72,52	+2,55
8	20,01	79,99	—69,00	+6,07
9	57,84	42,16	—60,00	+15,07
10	84,77	15,23	—43,50	+31,57
11	95,42	4,58	—26,60	+48,47
12	97,73	2,27	—22,14	+52,93
13	98,81	1,19	—21,00	+54,07
14	100,00	—	—19,09	—

Вычисленная на основании этих данных криоскопическая константа совпадает с полученной для этого вещества величиной, когда искусственной примесью были толуол и *n*-гептан.

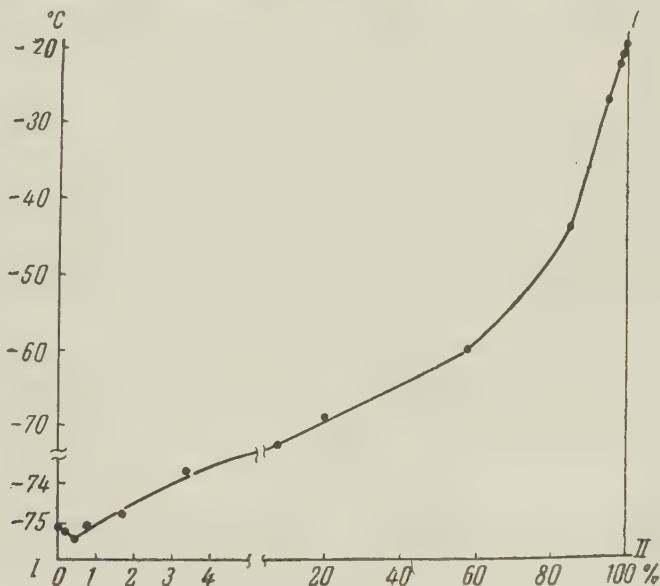


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы циклогептатриен — бициклогептадиен: I — циклогептатриен 100%, II — бициклогептадиен 100%

В случае примеси бициклогептадиена к циклогептатриену небольшое понижение температуры кристаллизации было замечено лишь при прибавлении 0,2; 0,4 и 0,8% бициклогептадиена. При концентрации примеси даже немного более 1% температура кристаллизации смеси оказывалась уже выше температуры кристаллизации чистого вещества (см. табл. 2, № 5 и т. д., и рис. 3).

Когда температуры кристаллизации двух веществ сильно отличаются друг от друга (в изученном случае температура кристаллизации (II) —  $75,1^{\circ}$  (I) —  $19,1^{\circ}$ ), то вероятно образование эвтектики с температурой, близкой к температуре кристаллизации одного из компонентов (обычно более низкого) при малой концентрации второго компонента. Это может привести к неправильным выводам относительно температуры кристаллизации и чистоты вещества — заставить считать загрязненное вещество чистым. Однако такие случаи встречаются среди систем органических веществ редко. В работе Россини и других <sup>(6)</sup> описан случай образования эвтектической смеси *n*-ксилола (температура кристаллизации  $+13,26^{\circ}$ ) и этилбензола (температура кристаллизации  $-94,98^{\circ}$ ) при концентрации *n*-ксилола равной 3,5%. Подобный случай имеет место и для смеси циклогептатриен — бициклогептадиен. Действительно, продолжив изучение кривой плавления системы (I) — (II), мы получили данные табл. 2. Из рис. 3 видно, что эвтектическая точка такой системы находится при температуре около  $-75,5^{\circ}$  и соответствует смеси, содержащей  $\sim 0,5\%$  бициклогептадиена.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
12 I 1960

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

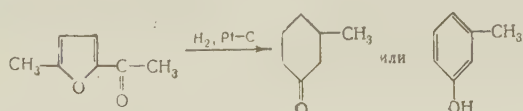
#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. Ф. Платэ, М. А. Прянишникова, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 741.  
Н. А. Беликова, Л. Г. Вольфсон и др., ЖПХ, 33, 454 (1960). <sup>2</sup> А. Г. Аникин, Г. М. Дугачева, ДАН, 119, 939 (1958). <sup>3</sup> L. Schmelting, J. P. Luvisi, R. W. Welch, J. Am. Chem. Soc., 78, 2819 (1956).  
<sup>4</sup> E. P. Kohler, M. Tishler et al., J. Am. Chem. Soc., 61, 1057 (1939).  
<sup>5</sup> H. L. Finke, D. W. Scott et al., J. Am. Chem. Soc., 78, 5469 (1956). <sup>6</sup> Ф. Д. Россини, Б. Дж. Мэйр, А. Дж. Стрейф, Углеводороды нефти, Л., 1957, стр. 214.

Член-корреспондент АН СССР Н. И. ШУЙКИН, И. Ф. БЕЛЬСКИЙ  
и Г. К. ВАСИЛЕВСКАЯ

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ 2-АЛКИЛ-5-АЦИЛФУРАНОВ В АЛКИЛФЕНОЛЫ

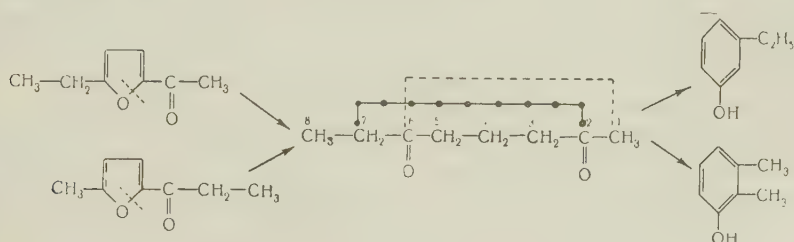
Направление гидрогенолиза фуранового цикла при наличии заместителей в  $\alpha$ -положении зависит от химической природы этих заместителей. Так, на одном и том же катализаторе — платине по Адамсу — гидрогенолиз сивильвана и фурилового спирта проходит по  $C-O$ -связи, не смежной с заместителем, тогда как гидрогенолиз пироглишевой кислоты в тех же условиях идет с разрывом  $C-O$ -связи, соседней с карбоксильной группой<sup>(1)</sup>. Гидрогенолиз 2-алкилфуранов на  $Pt-C$  в паровой фазе протекает исключительно по  $C-O$ -связи 1,5 с образованием алифатических кетонов<sup>(2)</sup>. Принципиальный интерес представляют результаты, полученные нами при гидрировании 2-метил-5-ацетилфурана и метилового эфира пироглишевой кислоты на платиновом катализаторе<sup>(3)</sup>. В обоих случаях карбонилсодержащие группы оказывают такое влияние, что разрыв фуранового кольца происходит по  $C-O$ -связи, соседней с карбонилсодержащим заместителем. При этом из метилового эфира пироглишевой кислоты образуется метилбутират, а из 2-метил-5-ацетилфурана, в зависимости от температуры, 3-метилциклогексанон или *m*-крезол:



Эта интересная реакция, в результате которой происходит непосредственное превращение кетонов фуранового ряда в шестичленные карбоциклические кислородсодержащие соединения, заслуживает дальнейшего изучения. В настоящей работе мы исследовали каталитическое гидрирование на  $Pt-C$  в проточной системе при обыкновенном давлении следующих алкилацетилфуранов: 2-ацетилфурана, 2-этил-5-ацетилфурана, 2-метил-5-пропионилфурана и 2-*n*-пропил-5-ацетилфурана. Гидрирование проводилось при 300—310°.

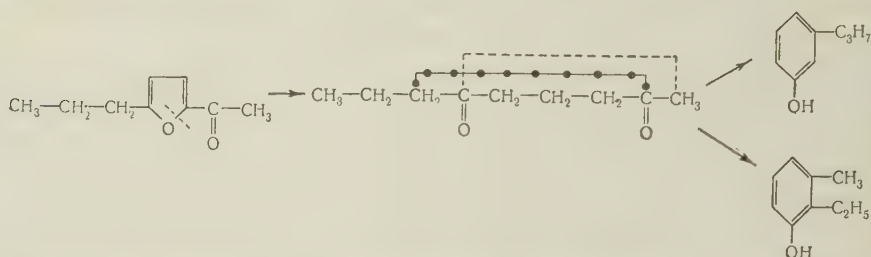
Во всех случаях гидрогенолиз фуранового кольца проходил по  $C-O$ -связи, соседней с карбонильной группой. Образующиеся в результате этого в качестве промежуточных соединений 1,5-дикетоны подвергались в условиях парового гидрирования циклизации с образованием гомологов циклогексенона, которые затем дегидрировались в соответствующие гомологи фенола.

Карбоциклизация несимметричных 1,5-дикетонов может в общем случае привести к образованию двух изомерных фенолов, как это ниже показано на примере превращения октандиона-2,6:



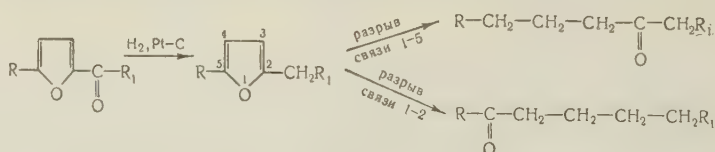


Гидрогенолиз 2-этил-5-ацетилфурана и 2-метил-5-пропионилфурана дает в качестве первичного продукта один и тот же дикетон октандион-2,6, который при циклизации с замыканием связи между углеродными атомами 1 и 6 дает 3-этилфенол, а при замыкании связи между углеродными атомами 2 и 7 дает 2,3-диметилфенол. Аналогичным образом из 2-*n*-пропил-5-ацетилфурана должны образоваться 3-*n*-пропилфенол и 2-этил-3-метилфенол:

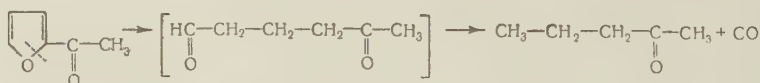


Действительно, в результате восстановления фенолов, образовавшихся из 2-метил-5-пропионилфурана и 2-*n*-пропил-5-ацетилфурана, были получены соответствующие ароматические углеводороды: в первом случае этилбензол и ортоксилол, во втором *n*-пропилбензол и 1-метил-2-этилбензол. Таким образом, циклизация несимметричных дикетонов, промежуточно образующихся в условиях парофазного гидрирования 2-алкил-5-ацилфуранов, происходит в обоих возможных направлениях с конечным образованием в каждом случае моно- и диалкилфенолов.

Одновременно с этим основным направлением реакции в меньшей степени проходит первичное восстановление карбонильной группы с последующим гидрогенолизом фуранового цикла по одной из С — О-связей и образованием соответствующих алифатических кетон:



В ряду исследованных соединений особое место занимает 2-ацетилфуран. Гидрогенолиз его по С — О-связи, смежной с карбонильной группой, дает кетоальдегид, который не циклизуется, как дикетон, а полностью декарбонилируется в пентанон-2:



### Экспериментальная часть

Катализатор 10% Pt — С готовился пропитыванием березового активированного угля раствором платинохлористоводородной кислоты с последующим восстановлением в каталитической трубке при 300—350°.

2-алкил-5-ацилфураны были получены ацилированием соответствующих алкилфуранов уксусным или пропионовым ангидридом в присутствии фосфорной кислоты (4). Они обладали следующими свойствами:

1. 2-Ацетилфуран: т. кип. 64—66° (13 мм), т. пл. 31—32°.
2. 2-Этил-5-ацетилфуран: т. кип. 93—95° (12 мм),  $n_D^{20}$  1,5067;  $d_4^{20}$  1,0372; семикарбазон: т. пл. 167—168°.
3. 2-Метил-5-пропионилфуран: т. кип. 100—101° (21 мм),  $n_D^{20}$  1,5063;  $d_4^{20}$  1,0432; семикарбазон: т. пл. 155—156°.

4. 2-*n*-пропил-5-ацетилфуран: т. кип. 110—112° (20 мм),  $n_D^{20}$  1,5011;  $n_D^{20}$  1,0102; семикарбазон: т. пл. 71°.

Гидрирование 2-алкил-5-ацилфуранов проводилось в проточной системе при атмосферном давлении и 300—310° с объемной скоростью 0,1 час<sup>-1</sup>. Катализаторы разгонялись на эффективной колонке сначала при атмосферном, а затем при пониженном давлении.

Из катализаторов 2-этил-5-ацетилфурана и 2-метил-5-пропионилфурана была выделена фракция (выход ~60%) с т. кип. 102—105° (22 мм),  $n_D^{20}$  1,5—67° (3 мм),  $n_D^{20}$  1,5348;  $d_4^{20}$  1,0163, которая содержала смесь 3-этилфенола и 2,3-диметилфенола. Кроме того, в катализатах содержались октанон-2 и октанон-3 (фракция с т. кип. 70—71° (22 мм),  $n_D^{20}$  1,4157;  $d_4^{20}$  0,8231, выход ~30%) и в очень небольших количествах этилбензол и ортоксил, которые были определены спектроскопически.

Основную часть (~60%) катализата 2-*n*-пропил-5-ацетилфурана составляла фенольная фракция с т. кип. 122—123° (17 мм),  $d_4^{20}$  0,9931;  $n_D^{20}$  1,5272. Она содержала 3-*n*-пропилфенол и 3-метил-2-этилфенол. Были также выделены нонанон-2 и нонанон-3 во фракции с т. кип. 84—86° (19 мм),  $n_D^{20}$  1,4241;  $d_4^{20}$  0,8281; семикарбазон: т. пл. 118—119°. Во фракции с т. кип. 71—78° (20 мм) были обнаружены спектроскопически 4-пропилбензол и 1-метил-2-этилбензол.

Строение фенолов определялось по спектрам комбинационного рассеяния соответствующих им ароматических углеводородов, которые получались в результате восстановления фенолов в проточной системе на Pt — C при 330—350°.

Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского  
Академии наук СССР

Поступило  
22 II 1960

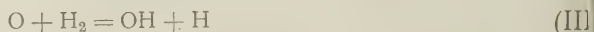
#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Н. Smith, J. Fuzek, J. Am. Chem. Soc., **71**, 415 (1949). <sup>2</sup> Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **116**, 621 (1957). <sup>3</sup> Н. И. Шуйкин, И. Ф. Бельский, ДАН, **127**, 359 (1959). <sup>4</sup> А. Л. Мнджоян, Синтезы гетероциклических соединений, в. 2, Изд. АН АрмССР, Ереван, 1958, стр. 14.

В. В. АЗАТЯН, член-корреспондент АН СССР В. В. ВОЕВОДСКИЙ  
и А. Б. НАЛБАНДЯН

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА С МОЛЕКУЛЯРНЫМ ВОДОРОДОМ

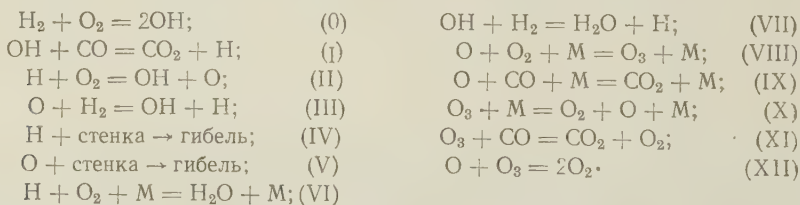
Реакция атомарного кислорода с молекулярным водородом с образованием радикалов гидроксила и атомов водорода



играет существенную роль в механизме ряда процессов окисления. Однако эта реакция изучена совершенно недостаточно, и надежных данных по величине константы ее скорости в литературе нет. Значение энергии активации, приписываемое этой реакции, определялось из температурной зависимости скорости взаимодействия атомов кислорода с молекулами водорода только в одной работе (<sup>1</sup>), где за такую скорость принималась скорость образования воды. Нельзя, однако, быть уверенным, что полученное значение  $E = 6 \pm 1$  ккал/моль действительно относится именно к элементарной реакции (III). Кроме того, при оценке  $E$  авторы использовали данные, относящиеся к двум температурам из трех, при которых проводились измерения. Значения предэкспоненциального множителя, вычисленные различными авторами (<sup>2-4</sup>), сильно расходятся (от  $10^{-14}$  до  $10^{-11}$  см<sup>3</sup>молек<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>).

Примененный нами метод определения величины константы скорости реакции (III) основан на измерении первого предела воспламенения смесей окиси углерода с кислородом в присутствии малых добавок водорода смещающегося от изменения количеств последнего.

Пределы воспламенения смесей окиси углерода и кислорода, содержащих водород, и кинетические закономерности внутри полуострова воспламенения могут быть объяснены при помощи следующего механизма, в основу которого положен механизм, предложенный Бухлером и Норришем (<sup>5</sup>) Кондратьевым (<sup>6</sup>), Ениколопяном и Налбандяном (<sup>7</sup>):



Из критического условия воспламенения (<sup>8</sup>) можно получить выражение для предела воспламенения

$$(\text{O}_2) = \frac{k_{\text{IV}}}{2k_{\text{II}}} \left[ 1 + \frac{k_{\text{VI}} (\text{O}_2) (\text{M})}{k_{\text{IV}}} \right] \times \\ \times \left[ 1 + \frac{k_{\text{V}} + k_{\text{VIII}} (\text{O}_2) (\text{M}) + k_{\text{IX}} (\text{CO}) (\text{M}) + k_{\text{XII}} (\text{O}_3)}{k_{\text{III}} (\text{H}_2)} \right], \quad (1)$$

где  $k_i$  — константы скоростей соответствующих реакций.

Легко показать, что на первом пределе воспламенения величина  $k_{VI}(O_2)(M)/k_{IV}$  равна отношению первого предела воспламенения смеси окиси углерода с кислородом ко второму пределу воспламенения смеси водорода с кислородом. Это значит, что при температурах, намного превышающих температуру мыса полуострова воспламенения  $k_{VI}(O_2)(M)/k_{IV} \ll 1$ .

При давлениях, близких к первому пределу воспламенения, как известно, из реакций обрыва цепей существенную роль играют реакции обрыва на поверхности. Следовательно, величинами  $k_{VIII}(O_2)(M)$ ,  $k_{IX}(CO)(M)$  и  $k_{XII}(O_3)$  можно пренебречь по сравнению с  $k_V$ . Это подтверждается также сравнением значений этих величин, соответствующих первому пределу воспламенения. Тогда выражение (1) переписывается в виде

$$(O_2) = \frac{k_{IV}}{2k_{II}} \left[ 1 + \frac{k_V}{k_{III}(H_2)} \right]. \quad (2)$$

В случае протекания реакций (IV) и (V) в диффузионной области

$$k_{IV} = \frac{23,2}{d^2} D_H, \quad k_V = \frac{23,2}{d^2} D_O$$

(для цилиндрического сосуда) <sup>(3)</sup>, где  $D_H$  и  $D_O$  — коэффициенты диффузии атомов H и атомов O соответственно. Подставив эти значения  $k_{IV}$  и  $k_V$  в (2) с учетом зависимости коэффициентов диффузии от температуры и давления и заменив концентрации  $(O_2)$  и  $(H_2)$  парциальными давлениями, получаем

$$P\rho_{O_2} = \frac{k_{IV}^0 T^{2,5}}{2k_{II} \cdot 0,97 \cdot 10^{19}} \left( 1 + \frac{k_V^0 T^{2,5}}{k_{III} \cdot 0,97 \cdot 10^{19}} \frac{1}{P\rho_{H_2}} \right). \quad (3)$$

В этом уравнении  $P$ ,  $P_{O_2}$  и  $P_{H_2}$  — соответственно общее давление смеси, парциальные давления кислорода и водорода на первом пределе воспламенения,

$$k_{IV}^0 = \frac{23,2}{d^2} (D_H)^{CO} \frac{760}{(273)^{1,5}}, \quad (4)$$

$$k_V^0 = \frac{23,2}{d^2} (D_O)^{CO} \frac{760}{(273)^{1,5}}, \quad (5)$$

где  $(D_H)^{CO}$  и  $(D_O)^{CO}$  — коэффициенты диффузии атомов H и атомов O при нормальных условиях.

Согласно (3) в диффузионной области гетерогенного обрыва цепей на первом пределе  $P\rho_{O_2}$  при постоянной температуре должно линейно зависеть от  $\frac{1}{P\rho_{H_2}}$ . Значит, измеряя первый предел воспламенения смесей окиси углерода и кислорода при различных добавках водорода, из графика зависимости  $P\rho_{O_2}$  от  $\frac{1}{P\rho_{H_2}}$  можно найти

$$b = \frac{k_{IV}^0 T^{2,5}}{2k_{II} \cdot 0,97 \cdot 10^{19}} \quad (6)$$

как величину отрезка отсекаемой прямой на оси ординат, и

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{k_{VI}^0 T^{2,5}}{2k_{II} \cdot 0,97 \cdot 10^{19}} \frac{k_V^0 T^{2,5}}{k_{III} \cdot 0,97 \cdot 10^{19}}, \quad (7)$$

где  $\alpha$  — угол наклона к оси абсцисс.

Из (6) и (7) следует, что

$$\frac{\operatorname{tg} \alpha}{b} = \frac{k_V^0 T^{2,5}}{k_{III} \cdot 0,97 \cdot 10^{19}} = \frac{k_V^0 T^{2,5}}{k_{III}^0 \cdot 0,97 \cdot 10^{19} \exp(-E_{III}/RT)}$$



или

$$\lg \frac{\lg \alpha}{bT^{2,5}} = \lg \frac{k_V^0}{k_{III}^0 \cdot 0,97 \cdot 10^{19}} + \frac{E_{III}}{3RT}, \quad (8)$$

где  $E_{III}$  — энергия активации реакции (III).

Значит, имея значения  $\lg \alpha$  и  $b$  при различных температурах, можно вычислить  $E_{III}$  по (8), а рассчитывая  $k_V^0$  по (5), можно определить величину  $k_{III}^0$ . Таким образом, измеряя первый предел воспламенения смесей  $CO$  и  $O_2$ , содержащих различные добавки водорода в диффузионной области реакций гетерогенного обрыва цепей, можно определить как величину энергии активации, так и величину предэкспоненциального множителя константы скорости реакции (III).

Опыты проводились в стандартной вакуумной статической установке. Для определения предела воспламенения реакционная смесь из резервуара набиралась в перепускной объем, затем вплескивалась в нагретый до нужной температуры, откачанный кварцевый сосуд диаметром 34 мм.

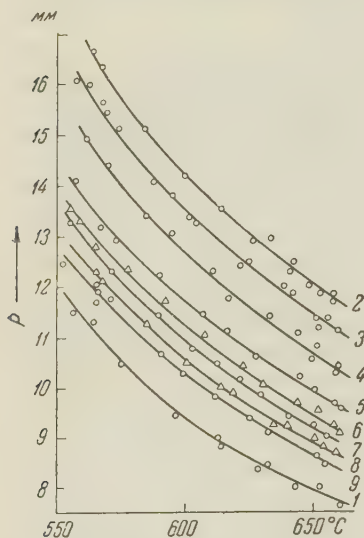


Рис. 1. Первые пределы воспламенения смеси  $1,9 H_2 + O_2$  (кривая 1) и смесей  $2CO + O_2 + x H_2$  при значениях  $x$  (в %): 2 — 0,76; 3 — 1,02; 4 — 1,47; 5 — 2,34; 6 — 3,30; 7 — 3,95; 8 — 5,34; 9 — 8,04

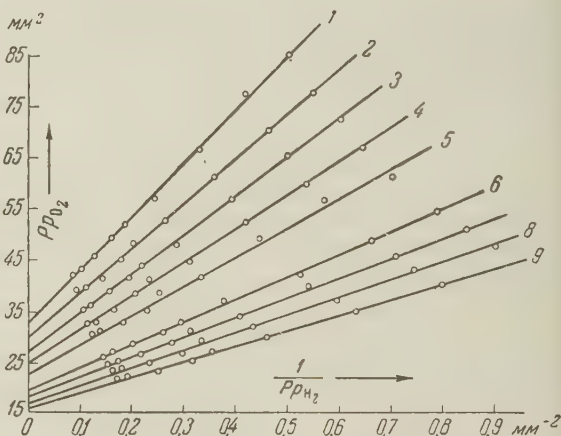


Рис. 2. Зависимость  $PPO_2$  от  $\frac{1}{Pp_{H_2}}$  для смесей  $2CO + O_2 + xH_2$  при температурах: 1 —  $570^\circ$ ; 2 —  $580^\circ$ ; 3 —  $590^\circ$ ; 4 —  $600^\circ$ ; 5 —  $610^\circ$ ; 6 —  $630^\circ$ ; 7 —  $640^\circ$ ; 8 —  $650^\circ$ ; 9 —  $660^\circ$

Обработка поверхности сосуда окисью магния, сильно ускоряющей гибель активных центров на поверхности<sup>(9-11)</sup>, обеспечивала протекание гетерогенного обрыва цепей в диффузионной области. Об этом можно было заключить по высоким значениям пределов, их хорошей воспроизводимости и по понижению предела от разбавления смеси инертным газом.

На рис. 1 представлена зависимость первого предела воспламенения от температуры для смесей  $2CO + O_2$ , содержащих различные добавки водорода. Из полученных значений пределов  $P$  были рассчитаны  $PPO_2$  и  $\frac{1}{Pp_{H_2}}$ , зависимость между которыми для различных температур представлена на рис. 2. Из этого рисунка видно, что, в соответствии с уравнением (3), эта зависимость имеет линейный характер. Учитывая, что для водородно-кислородной смеси  $k_{IV}/2k_{II} = (O_2)_{H_2}$ , где  $(O_2)_{H_2}$  — концентрация кислорода на первом пределе воспламенения водородно-кислородной

смеси, (6) можно представить в виде

$$b = p^{H_2} P_{O_2} \frac{(D_H)^{CO}}{(D_H)^{H_2}}, \quad (9)$$

где  $P^{H_2}$  и  $P_{O_2}$  — общее давление смеси и парциальное давление кислорода на первом пределе воспламенения водородно-кислородной смеси;  $(D_H)^{CO}$  и  $(D_H)^{H_2}$  — коэффициенты диффузии атомов H через смесь окиси углерода с кислородом и водорода с кислородом соответственно. Таким образом при справедливости изложенного метода величина  $b$ , найденная из значений первых пределов воспламенения смесей CO с O<sub>2</sub> с различными добавками водорода по рис. 2, должна независимо определяться по (9) из величины предела воспламенения водородно-кислородной смеси.

Значения  $b$ , определенные при различных температурах этими двумя независимыми способами, расходятся не больше чем на 10%.

Таким образом, справедливость метода подтверждается как на линейной зависимости между  $P_{PO_2}$  и  $\frac{1}{P_{H_2}}$ ,

так и совпадением (с точностью до определения коэффициентов диффузии атомов H) величин  $b$ , определенных независимыми путями.

На рис. 3 представлена зависимость  $\lg \frac{\lg \alpha}{bT^{2,5}}$  от  $\frac{1}{T}$ , где величины  $\lg \alpha$  и  $b$  определены графически на рис. 2. Из углового коэффициента прямой на рис. 3, согласно выражению (8) была вычислена  $E_{III}$ , которая оказалась равной  $12,3 \pm 0,2$  ккал/моль, а из отрезка, отсекаемого той же прямой на оси ординат, величина  $k_{III}^0$ , равная  $1,55 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>молек<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>. Для смесей 3CO + O<sub>2</sub> с различными добавками водорода было получено  $E_{III} = 12,0 \pm 0,2$  ккал/мол,  $k_{III}^0 = 1,45 \cdot 10^{-10}$  см<sup>3</sup>молек<sup>-1</sup>сек<sup>-1</sup>.

Таким образом,

$$k_{III} = 1,5 \cdot 10^{-10} \exp \left( - \frac{12100 \pm 400}{RT} \right) \text{ см}^3 \text{молек}^{-1} \text{сек}^{-1}.$$

Институт химической физики  
Академии наук СССР

Поступило  
9 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> P. Harteck, U. Korsch, Zs. phys. Chem., **12**, 5, 327 (1931). <sup>2</sup> Б. Льюис, Г. Эльбе, Горение, пламя и взрывы в газах, М., 1948. <sup>3</sup> А. Б. Налбандян, В. В. Воеводский, Механизм окисления и горения водорода, М., 1949. <sup>4</sup> V. N. Kondratiev, 7-th Symposium (international) on Combustion, London, 1958. <sup>5</sup> E. I. Buckler, R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc., **A167**, 930, 292 (1938). <sup>6</sup> В. Н. Кондратьев, Спектроскопическое изучение химических газовых реакций, М., 1944. <sup>7</sup> Н. С. Ениколюян, А. Б. Налбандян, Кинетика цепных реакций окисления, М., 1950. <sup>8</sup> Н. Н. Семенов, Цепные реакции, Л., 1934. <sup>9</sup> Г. К. Лавровская, В. В. Воеводский, ЖФХ, **25**, 9, 1050 (1951). <sup>10</sup> D. R. Warren, Trans. Farad. Soc., **53**, 199, 206 (1957). <sup>11</sup> I. C. Greaves, I. W. Linnet, Trans. Farad. Soc., **55**, 8, 1346 (1959).

Т. П. БИРИНЦЕВА и Б. Н. КАБАНОВ

## О СТРОЕНИИ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ НА ПЛАТИНЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 II 1960)

Для выяснения строения двойного слоя необходимо знание потенциала нулевого заряда. Адсорбционными методами было показано, что на восстановленной Pt потенциал нулевого заряда  $\varphi_n$  равен в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  около 0,11—0,15 в (<sup>1, 2</sup>), в растворе  $\text{NaCl}$  0,05 и в растворе  $\text{NaBr}$  0,02 в (<sup>1</sup>), по норм. вод. электроду. Менее точным методом краевого угла пузырьков газа получено в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  значение  $\varphi_n$ , равное 0,27 в (<sup>3</sup>). Недавним методом скрещенных нитей было найдено значение  $\varphi_n$ , равное 0,2 в (<sup>4</sup>).

Однако методом измерения емкости переменным током в ряде работ получены более положительные значения для  $\varphi_n$ , равные 0,6—1,1 в (<sup>5, 6</sup>). Была обнаружена сильная зависимость последнего от pH раствора:  $\varphi_n$  изменяется от +0,5 до -0,35 в с изменением pH от 1 до 12 (<sup>7</sup>). Расчет из работы выхода электронов дает значение  $\varphi_n = 0,6-0,7$  в (<sup>6</sup>). Следует заметить, что из адсорбционных измерений вытекает, что на окисленной платине  $\varphi_n = 0,7-0,9$  в (<sup>1, 2</sup>). В связи с противоречивостью данных по потенциалу нулевого заряда на платине, мы считали необходимым более обстоятельно исследовать емкость двойного слоя на платине.

В настоящей работе измерена емкость гладкого платинового электрода в сернокислых растворах различной концентрации при различных частотах переменного тока. Методика измерения емкости описана в предыдущей нашей работе (<sup>8</sup>). Эквивалентная электроду схема представляется как последовательное соединение емкости  $C_1$  и сопротивления  $R_2$ .

Зависимость измеренной таким образом емкости платинового электрода от потенциала при различных частотах в растворах 0,01 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и 1N  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,01\text{N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  представлена на рис. 1 и 2, из которых видно, что кривые емкости при низких частотах, независимо от концентрации растворов, проходят через довольно острый минимум при потенциале, близком к 0,5 в. Однако при увеличении частоты переменного тока форма кривой емкости изменяется, и при частоте 200 кгц левый подъем на кривой емкости исчезает совсем\*. Такая сильная зависимость величины емкости и формы кривой от частоты, а также величина сдвига фаз говорят о том, что при низких частотах измеряется псевдоемкость (<sup>9</sup>), которая исчезает полностью только при высоких частотах. На гладкой платине из-за наличия адсорбированных атомов даже в «двойнослойной» области обнаруживается небольшая псевдоемкость при низких частотах (<sup>10, 8</sup>), и кривая емкости проходит через минимум, соответствующий, по-видимому, потенциалу наименьшей адсорбции атомов на Pt. Таким образом, минимум на кривых емкости платинового электрода при низких частотах является результатом пересечения двух кривых адсорбционной емкости, соответствующих двум процессам: процессу разряда ионов и ионизации адсорбированных атомов водорода с одной стороны (<sup>9, 8</sup>) и процессу посадки и снятия адсорбиро-

\* В первом из этих растворов нельзя было довести измерения до столь больших частот как во втором, из-за большего удельного сопротивления первого раствора.



занного кислорода — с другой стороны (<sup>11-13</sup>). По-видимому, подобным образом можно объяснить и минимум емкости при потенциале 1,07 в, который наблюдал Робертсон (<sup>5</sup>) на Pt в 1N HCl. В результате перемещения потенциала окисления платины (<sup>14</sup>) и области адсорбции водорода в сторону более отрицательных потенциалов сдвигается минимум на кривых емкости, полученных нами при низких частотах (рис. 3). Как видно из сравнения рис. 3 с данными (<sup>7</sup>), положение этого минимума емкости по потенциалу совпадает со значениями потенциалов нулевого заряда, приведенными в статье В. Л. Хейфеца и Б. С. Красикова, полученными при одинаковых

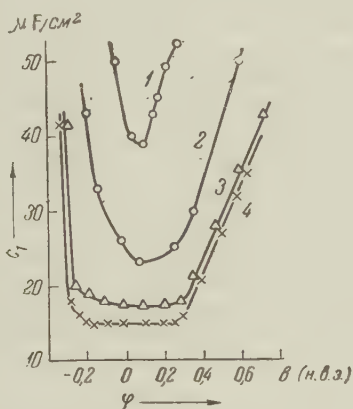


Рис. 1. Кривые зависимости емкости от потенциала в растворе 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различных частотах: 1 — 0,2 кгц; 2 — 1 кгц; 3 — 5 кгц; 4 — 10 кгц

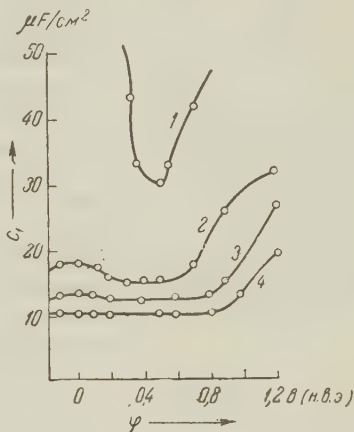


Рис. 2. Кривые зависимости емкости от потенциала в растворе 1 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при различных частотах: 1 — 1 кгц; 2 — 20 кгц; 3 — 100 кгц; 4 — 200 кгц

pH. Эти авторы, не исследовав изменения формы кривой емкости с частотой переменного тока и измеряя емкость при низкой частоте (50 гц), пришли к выводу, что минимум соответствует точке максимальной диффузности двойного слоя, т. е. потенциалу нулевого заряда, с чем, очевидно, нельзя согласиться.

Для того, чтобы можно было с достаточной точностью измерить емкость двойного слоя на восстановленной платине в области нулевого потенциала в разбавленных растворах, необходимо исключить адсорбционную емкость по водороду. Увеличивая частоту переменного тока, можно достичь предела, когда будет измеряться только емкость двойного слоя (что мы имеем при pH 2, по-видимому, при частоте 200 кгц (рис. 2)). Между тем в разбавленных растворах из-за большого сопротивления раствора при таких частотах мала чувствительность моста к емкости, поэтому в случае 0,01N растворов мы ограничились измерениями при частоте 10 кгц и пошли по пути дальнейшего уменьшения концентрации ионов водорода в растворе, чтобы сдвинуть область адсорбции водорода от нулевой точки в сторону более отрицательных потенциалов (<sup>9</sup>). На рис. 4 представлены кривые изменения емкости с потенциалом при частоте 10 кгц в 0,01 N растворах Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с различной концентрацией водородных ионов. В растворе с pH 5 при этой частоте и при потенциалах положительнее 0,05 в pseudоемкость почти отсутствует (рис. 4, 3) и измеряется емкость двойного слоя (угол сдвига фаз здесь равен 90°). Однако, как видно на рис. 4, минимума емкости в нулевой точке нет.

Чтобы попытаться объяснить это, следует рассмотреть особенности двойного слоя на платине и других подобных металлах. На многих твердых металлах имеется значительная дисперсия емкости с частотой и, что особенно важно, величина емкости при достаточно высоких частотах имеет малую величину даже при больших концентрациях раствора (<sup>15-17, 5, 6, 8</sup>).



Например, по нашим данным, при частоте 20 кГц в подкисленном 1 М растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  емкость равна 16, а при частоте 200 кГц — 11 мкФ на 1 см видимой поверхности, причем в области потенциала нулевого заряда не подъема, характеризующего в случае ртутного или свинцового электродов деформацию анионов (рис. 2). Если принять, что при частоте 200 кГц измеряемая поверхность практически равна видимой, то емкость в близкой

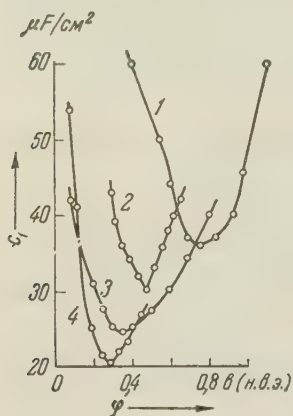


Рис. 3. Кривые зависимости емкости от потенциала ( $\nu = 1$  кГц) в различных растворах: 1 — 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 2 — 0,01 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 3 — 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,0001$  N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 4 — 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 0,00002$  N  $\text{H}_2\text{SO}_4$

которой имеется адсорбция атомов и, следовательно, уменьшение плотности зарядов двойного слоя.

Уменьшение заряда поверхности из-за диффузности электронной обкладки двойного слоя должно приводить при том же потенциале к увеличению диффузности ионной обкладки, т. е. к добавочному снижению емкости и к расширению области потенциалов, в которой сказывается влияние нулевой точки на емкость (ширина минимума). Дополнительное «размывание» минимума может происходить из-за физической и химической неоднородности поликристаллической поверхности, поскольку разные кристаллические грани, вероятно, могут отличаться по потенциалу нулевого заряда на десятки и сотни милливольт, а химически различные (из-за адсорбции атомов) участки — на сотни милливольт. Вследствие диффузности электронной обкладки должен резко уменьшаться эффект и от деформации анионов. Все же, вероятно, при учете всех этих факторов можно было бы ожидать хотя и небольшие, но выходящие за пределы ошибки опыта изменения емкости с потенциалом, которые мы на опыте не наблюдали.

Емкость, измеряемая при высоких частотах, увеличивается только при сильно положительных потенциалах (рис. 2). Макмаллен и Хакерман (<sup>6</sup>)

катодной области оказывается в полтора раза, а в анодной (т. е. положительнее нулевой точки) в 3—4 раза ниже, чем в случае ртути. Дисперсия, не связанная с адсорбционной псевдоемкостью, может быть объяснена геометрической неоднородностью твердой поверхности (микротрещины и поры). Причина же низкого общего значения емкости в широкой области потенциалов при всех частотах, при которых не сказывается адсорбционная псевдоемкость, неясна. Возможно, что она заключается в уменьшенной электронной плотности в металле у поверхности, в связи с наличием хемосорбции атомов кислорода и водорода\* или в раздвижении обкладок двойного электрического слоя при образовании атомного адсорбционного слоя хотя бы на части поверхности (<sup>18</sup>). Небольшая хемосорбция имеется даже в пределах «двойнослойной» области потенциалов. В отличие от уменьшения электронной плотности, наблюдаемого в случае германия (<sup>19</sup>), эффект понижения электронной плотности в случае металлов не должен быть связан тесно с нулевой точкой, а должен наблюдаться во всей области потенциалов, в ко-

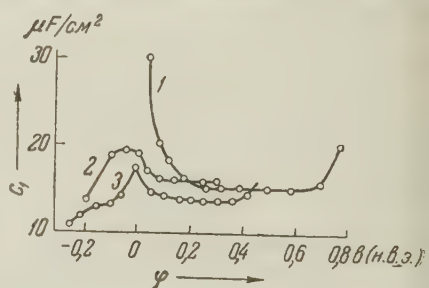


Рис. 4. Кривые изменения емкости с потенциалом ( $\nu = 10$  кГц) в растворе 0,01 N  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  с различным значением pH: 1 — pH 2; 2 — pH 3; 3 — pH 5

\* Аналогичное предположение имеется в работе (<sup>17</sup>).

считают, что этот подъем связан с деформацией анионов на чистой поверхности платины и, исходя из этого, принимают  $\varphi_n = 0,8 \pm 0,2$  в. Однако судя по уменьшенному сдвигу фаз, это увеличение емкости связано с псевдоемкостью, которая определяется скоростью реакции посадки и снятия кислорода с платины (<sup>12</sup>, <sup>13</sup>). Лишь частично увеличение емкости с потенциалом может быть связано с деформацией анионов на платине, но, очевидно, на платине, покрытой адсорбированным кислородом (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>), так как весьма вероятно, что приведенное значение является потенциалом нулевого заряда окисленной, а не чистой платины.

Из всего изложенного следует, что метод измерения емкости двойного слоя переменным током в разбавленных и концентрированных растворах в случае платинового электрода не дает возможности определить положение потенциала нулевого заряда. Значения потенциалов нулевого заряда платины, полученные этим методом (<sup>5-7</sup>) не верны. Точность результата расчета  $\varphi_n$  из работы выхода электрона вызывает сомнение (<sup>6</sup>), так как не ясно, в какой степени при измерении работ выхода была достигнута идентичность состояния поверхности таких различных металлов, как Pt и Hg. Рассмотрение имеющихся в литературе данных по экспериментальному определению нулевых точек платины позволяет заключить, что наиболее правильными являются данные, полученные адсорбционными методами (в частности 0,15 в в 1N растворе Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

Считаем приятным долгом поблагодарить акад. А. Н. Фрумкина за участие в обсуждении результатов.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
29 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, В. И. Медведовский, *Acta phys. chim. URSS*, **4**, 911 (1936).
- <sup>2</sup> Н. А. Балашова, А. Н. Фрумкин, *ДАН*, **20**, 449 (1938); Н. А. Балашова, *ДАН*, **103**, 639 (1955).
- <sup>3</sup> А. В. Городецкая, Б. Н. Кабанов, *ЖФХ*, **4**, 529 (1933).
- <sup>4</sup> Т. Н. Воропаева, Б. В. Дерягин, Б. Н. Кабанов, *ДАН*, **128**, 981 (1959).
- <sup>5</sup> W. D. Robertson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 194 (1953).
- <sup>6</sup> J. J. McMillen, N. Hackerman, *J. Electrochem. Soc.*, **106**, 341 (1959); P. V. Porat, N. Hackerman, *J. Phys. Chim.*, **62**, 1198 (1958).
- <sup>7</sup> В. Л. Хейфец, Б. С. Красилов, *ДАН*, **109**, 586 (1956).
- <sup>8</sup> Т. П. Биринцева, Б. Н. Кабанов, *ЖФХ*, **33**, 844 (1959).
- <sup>9</sup> П. И. Долин, Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, **14**, 886 (1940).
- <sup>10</sup> Б. В. Эршлер, *Acta phys. chim. URSS*, **7**, 397 (1937).
- <sup>11</sup> А. И. Шлыгин, А. Н. Фрумкин, *Acta phys. chim. URSS*, **3**, 791 (1936).
- <sup>12</sup> А. Д. Обручева, *ЖФХ*, **24**, 1448 (1952).
- <sup>13</sup> М. Веккер, M. Breiter, *Zs. Elektrochem.*, **60**, 1080 (1956).
- <sup>14</sup> К. J. Vetter, D. Berndt, *Zs. Elektrochem.*, **62**, 378 (1958).
- <sup>15</sup> К. И. Розенталь, П. И. Долин, Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, **19**, 601 (1945).
- <sup>16</sup> В. В. Лосев, *ДАН*, **88**, 499 (1953).
- <sup>17</sup> А. А. Раков, Т. И. Борисова, Б. В. Эршлер, *ЖФХ*, **22**, 1390 (1948).
- <sup>18</sup> Л. В. Ванюкова, Б. Н. Кабанов, *ЖФХ*, **28**, 1025, (1954).
- <sup>19</sup> K. Vohnenkamp, H. Engel, *Zs. Elektrochem.*, **61**, 1184 (1957); Е. А. Ефимов, И. Г. Ерусалимчик, *ЖФХ*, **33**, 441 (1959).

Г. З. ГОЧАЛИЕВ, Ц. И. ЗАЛКИНД и В. И. ВЕСЕЛОВСКИЙ

# ПОТЕНЦИАЛ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В ОБЛУЧАЕМОМ РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 26 II 1960)

Ранее нами было показано (<sup>1-4</sup>), что потенциал платинового электрода в облучаемом растворе 0,8 *N* серной кислоты (мощность дозы облучения  $2 \cdot 10^{15}$  эв/см<sup>3</sup>·сек) принимает значение, близкое к потенциалу водородного электрода в том же растворе. Впоследствии это было подтверждено в работах других авторов (<sup>5, 6</sup>).

В настоящем сообщении приводятся некоторые результаты, полученные при исследовании действия излучения существенно большей мощности дозы на систему платина/раствор серной кислоты. Опыты проводились на источнике Со<sup>60</sup> Физико-химического института им. Л. Я. Карпова (<sup>7</sup>), мощность дозы облучения составляла  $6,1 \cdot 10^{16}$  эв/см<sup>3</sup>·сек. Методика подготовки и проведения опытов описана в работах (<sup>2, 3</sup>).

На рис. 1 приведена кривая зависимости потенциала платинового электрода в обескислороженном растворе 0,8 *N* серной кислоты от времени действия излучения. Как видно на рисунке, и при данной мощности дозы имеет место установленная нами ранее селективность платинового электрода по отношению к восстановительным продуктам радиолиза воды, приводящая к установлению потенциала 10—20 мв. Это значение потенциала сохраняется до доз меньше  $2 \cdot 10^{20}$  эв/см<sup>3</sup>, после чего оно возрастает до 0,85 в.

Условием стационарности потенциала электрода в облучаемом растворе является равенство скоростей идущих на нем процессов окисления восстановительных продуктов радиолиза и, соответственно, восстановления окислительных. Скорости этих процессов при стационарном потенциале можно записать в виде

$$I_R = k_R [\text{Red}] \exp \left( \frac{\alpha_R F \varphi_{\text{ст}}}{RT} \right), \quad (1)$$

$$I_{\text{Ox}} = k_{\text{Ox}} [\text{Ox}] \exp \left( - \frac{\alpha_{\text{Ox}} F \varphi_{\text{ст}}}{RT} \right). \quad (2)$$

Правильнее было бы написать

$$I_R = \sum_i k_{R_i} [\text{Red}]_i \exp \left( \frac{\alpha_{R_i} F \varphi_{\text{ст}}}{RT} \right)$$

и соответственно для  $I_{\text{Ox}}$ , но это усложнит расчет, не внося ничего существенного в конечные результаты.

Уравнения (1) и (2) могут быть записаны следующим образом:

$$I_R = k'_R [\text{Red}] \exp \left( \frac{\alpha_R F \Delta \varphi_R}{RT} \right), \quad (1')$$

$$I_{\text{Ox}} = k'_{\text{Ox}} [\text{Ox}] \exp \left( \frac{\alpha_{\text{Ox}} F \Delta \varphi_{\text{Ox}}}{RT} \right), \quad (2')$$

где  $[\text{Red}]$  и  $[\text{Ox}]$  — концентрации восстановительных и окислительных продуктов радиолиза, соответственно;  $\Delta \varphi_R = \varphi_{\text{ст}} - \varphi_R^0$ ,  $\Delta \varphi_{\text{Ox}} = \varphi_{\text{Ox}}^0 - \varphi_{\text{ст}}$

$\varphi_R^0 < \varphi_{ст} < \varphi_{Ox}^0$ ;  $\varphi_R^0$  и  $\varphi_{Ox}^0$  — соответствующие равновесные потенциалы; остальные обозначения общеприняты.

Используя условие стационарности  $I_R = I_{Ox}$ , получаем

$$\frac{k'_R [\text{Red}]}{k'_{Ox} [\text{Ox}]} = \frac{\exp\left(\frac{\alpha_{Ox} F \Delta\varphi_{Ox}}{RT}\right)}{\exp\left(\frac{\alpha_R F \Delta\varphi_R}{RT}\right)}, \quad (3)$$

то после логарифмирования дает

$$\ln \frac{k'_R [\text{Red}]}{k'_{Ox} [\text{Ox}]} = \frac{F}{RT} (\alpha_{Ox} \Delta\varphi_{Ox} - \alpha_R \Delta\varphi_R). \quad (4)$$

В условиях, когда ток через систему не идет и все продукты радиолиза остаются в растворе,  $[\text{Red}] = [\text{Ox}]$ , и

$$\ln \frac{k'_R}{k'_{Ox}} = \frac{F}{RT} (\alpha_{Ox} \Delta\varphi_{Ox} - \alpha_R \Delta\varphi_R). \quad (5)$$

Если  $k'_R \gg k'_{Ox}$ , что и является мерой селективности одного процесса по отношению к другому, скобка в правой части уравнения должна быть

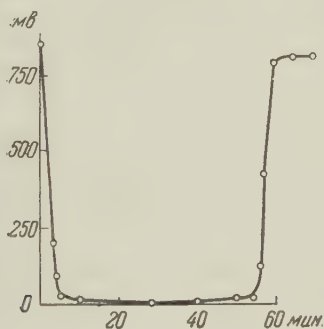


Рис. 1. Зависимость потенциала платинового электрода от времени облучения (0,8 N серная кислота, поверхность электрода 6 см<sup>2</sup>, объем раствора 10 см<sup>3</sup>, объем газовой фазы 50 см<sup>3</sup>)

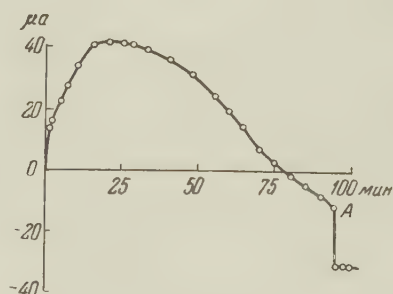


Рис. 2. Зависимость величины поляризующего тока от времени облучения при потенциале платинового электрода 0,4 в (0,8 N серная кислота, поверхность электрода 6 см<sup>2</sup>, объем раствора 10 см<sup>3</sup>, объем газовой фазы 50 см<sup>3</sup>)

больше 1, и  $\Delta\varphi_{Ox} > \Delta\varphi_R$ . Следовательно, в данном случае стационарный потенциал электрода должен быть ближе к равновесному потенциалу восстановительных продуктов радиолиза, что и имеет место для платинового электрода благодаря его селективности к процессу ионизации водорода. Из уравнения (4) можно получить, приняв  $\alpha_R = \alpha_{Ox} = \alpha$ , следующее выражение для величины стационарного потенциала  $\varphi_{ст}$ :

$$\varphi_{ст} = \frac{\varphi_{Ox}^0 + \varphi_R^0}{2} + \frac{RT}{2\alpha F} \ln \frac{k'_{Ox} [\text{Ox}]}{k'_R [\text{Red}]}. \quad (6)$$

Если  $[\text{Red}] \neq [\text{Ox}]$ , т. е. нарушена стехиометрия между окислительными и восстановительными продуктами радиолиза воды, то стационарный потенциал электрода будет иметь другое значение. При этом следует обратить внимание на то, что сдвиг стационарного потенциала, связанный с неравенством концентраций, может быть больше, чем это вытекает из уравнения (6), так как скорости процессов, определяющих величину стационарного потенциала, могут при некоторых потенциалах контролироваться диффузией веществ к электроду.

Результаты, приведенные на рис. 1, получены в условиях, когда объем газовой фазы был примерно в 5 раз больше объема раствора. Образующийся



при радиоллизе водород распределялся между газовой фазой и раствором и в растворе нарушалась стехиометрия между окислительными и восстановительными продуктами радиоллиза, т. е.  $[Red] < [Ox]$ . Согласно уравнению (6) это должно приводить к сдвигу потенциала в положительную сторону, что и наблюдается при дозах больше  $2 \cdot 10^{20}$  эв/см<sup>3</sup>. Измерение зависимости величин токов деполяризации от времени облучения подтверждает это.

На рис. 2 приведена кривая зависимости токов деполяризации при потенциале 0,4 в от времени облучения, характеризующая накопление

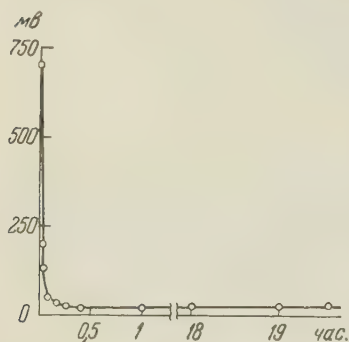


Рис. 3. Зависимость потенциала платинового электрода от времени облучения (0,8 N серная кислота, поверхность электрода 120 см<sup>2</sup>, объем раствора 9 см<sup>3</sup>, газовой фазы нет)

продуктов радиоллиза. На этой кривой наблюдается вначале резкое возрастание тока, затем более медленное его увеличение, достижение некоторого предельного значения и, наконец, уменьшение его со временем. Точка А отвечает выводу источника. Столь сложный ход кривой связан с тем, что при потенциале 0,4 в может идти как окисление

водорода, так и восстановление перекиси водорода. Благодаря селективности платины к процессу ионизации водорода в начальные периоды идет преимущественно процесс окисления водорода. Однако по мере накопления в растворе перекиси водорода (в течение часа перекись водорода накапливается до  $1 \cdot 10^{-3}$  M раствора) и ухода водорода в газовую фазу скорость восстановления перекиси водорода увеличивается, суммарный ток, равный  $I_{H_2} - I_{H_2O_2}$ , начинает падать и при дозах больше

$2 \cdot 10^{20}$  эв/см<sup>3</sup> принимает отрицательное значение. Проводилось исследование зависимости потенциала платинового электрода от времени облучения в условиях, исключающих нарушение равенства  $[Red] = [Ox]$ . Пространство прибора, в котором находился

испытуемый электрод, полностью заполнялось раствором, т. е. газовая фаза над раствором отсутствовала. Эта часть прибора при помощи тонких капилляров соединялась с частями прибора, в которых находились электрод сравнения и вспомогательный электрод для поляризации, отделенные от основного электрода кранами. Испытуемый электрод представлял собой платиновую фольгу, свернутую в неплотный рулон. Поверхность его составляла  $\sim 120$  см<sup>2</sup>, объем раствора равнялся 9 см<sup>3</sup>.

На рис. 3 приведена кривая изменения потенциала платинового электрода в такой системе от времени действия излучения. Как видно, потенциал быстро принимает значение +20 м, сохраняющееся в течение всего опыта  $\sim 20$  час. (суммарная доза составляла  $3 \cdot 10^{21}$  эв/см<sup>3</sup>).

В описанной выше системе соотношение между поверхностью электрода и объемом раствора таково, что при пропускании положительного тока, т. е. при ионизации водорода, быстро нарушается равенство концентраций окислительных и восстановительных продуктов радиоллиза, так как практически нет «резервуара», из которого может восполняться расход водорода у электрода. Это нарушение равенства концентраций наблюдается,

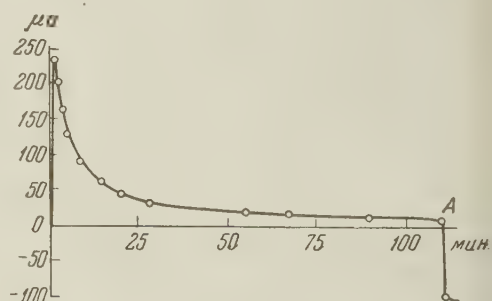


Рис. 4. Зависимость величины поляризующего тока от времени облучения при потенциале платинового электрода 0,4 в (0,8 N серная кислота, поверхность электрода 120 см<sup>2</sup>, объем раствора 9 см<sup>3</sup>, газовой фазы нет)

как видно на кривой рис. 4, уже при снятии самой кривой ток— время при потенциале 0,4 в. Происходящее при этом накопление окислительных продуктов радиолиза в большей концентрации приводит к быстрому падению тока при облучении и к отрицательному току после прекращения облучения, несмотря на селективность платины к процессу ионизации водорода.

Если в облучаемом растворе будет находиться второй электрод, на котором может идти селективно процесс восстановления окислительных продуктов радиолиза, например золотой электрод (<sup>3,4</sup>), то равенство  $[Ox]=[Red]$  будет сохраняться и при пропускании тока определенной величины в течение всего времени облучения. Потенциалы электродов при этом будут определяться только селективностью последних по отношению к продуктам радиолиза воды.

Следовательно, процесс ионизации на платиновом электроде водорода, образующегося при радиолизе воды, может быть проведен при стационарном потенциале, только если одновременно с равной скоростью будет идти процесс восстановления окислительных продуктов радиолиза на том же электроде (суммарный ток равен нулю) или на другом электроде, селективном по отношению к окислительным продуктам, при этом во внешней цепи будет идти соответствующий ток.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
25 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Веселовский, Докл. Советск. делегации на Международн. конфер. по мирн. использов. атомн. энергии, Исслед. в области геол., хим. и металлургии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 320. <sup>2</sup> Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, Сборн. работ по радиацион. химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 66. <sup>3</sup> Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, Сборн. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 66. <sup>4</sup> Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, Г. З. Гочалиев, Тр. I Всесоюзн. совещ. по радиацион. химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 123. <sup>5</sup> Я. М. Колотыркин, Н. Я. Бунэ, Г. С. Тюрников, Там же, стр. 143; М. А. Проскурнин, Я. М. Колотыркин, Тр. II Международн. конфер. по мирн. использов. атомн. энергии, Женева, 1958, Изд. Главн. упр. по использов. атомн. энергии, 4, М., 1959, стр. 211. <sup>6</sup> W. E. Clark, J. Electrochem. Soc., 105, 483 (1958). <sup>7</sup> А. Х. Брегер, В. А. Бельнский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осипов, Всесоюзн. конфер. по применению изотопов и ядерных излучений, Получение изотопов и пр., Изд. АН СССР, 1958, стр. 183.

А. В. КИСЕЛЕВ и Д. П. ПОШКУС

# СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ АДсорбЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ АРГОНА НА ГРАФИТЕ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 23 I 1960)

Важной задачей теории адсорбции является расчет адсорбционного равновесия на основании только физических свойств адсорбента и адсорбата (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). Первым и главным этапом в решении этой задачи является теоретический расчет потенциальных энергий адсорбированных молекул. Успехи, достигнутые при расчетах энергии адсорбции простых и сложных неполярных молекул на графите и на ионных кристаллах (<sup>2-6</sup>), делают возможным решение в этих случаях задачи в целом, т. е. позволяют рассчитать изменение химического потенциала адсорбата  $\Delta\mu$ .

Расчеты «кинетического» фактора  $A$  в константе уравнения БЭТ  $C = A \exp((E_1 - L)/RT)$  ( $E_1$  — теплота адсорбции в первом слое,  $L$  — теплота конденсации) статистическими методами производились Хиллом и Дренаном (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>). Однако эти расчеты относятся к «абстрактному» адсорбенту и основаны на функциях потенциальных энергий адсорбированных молекул, полученных путем интегрирования взаимодействий атомов адсорбированных молекул с атомами решетки адсорбента, а не их суммированием. Нами (<sup>9</sup>) был произведен расчет констант  $C$  по уравнению  $C = \exp(\Delta S^0/R) \times \exp(-\Delta U^0/RT)$  (где  $\Delta S^0$  и  $\Delta U^0$  — стандартные изменения дифференциальных энтропии и полной энергии адсорбции) для бензола на графите и на MgO. Однако, вычислив подробно энергию адсорбции, мы воспользовались в (<sup>9</sup>) значением  $\Delta S^0$ , связанным с упрощенной моделью состояния молекулы бензола на поверхности адсорбента (<sup>10</sup>).

В настоящей работе нами произведен приближенный расчет  $\Delta\mu$  аргона при адсорбции на базисной грани графита при малых заполнениях поверхности  $\theta$ . Расчеты потенциальной энергии атома аргона на базисной грани графита производились в ряде работ (<sup>2</sup>, <sup>3</sup>, <sup>11</sup>, <sup>12</sup>).

При достаточно малых  $\theta$  функцию состояний для адсорбированных молекул  $Z_a$  как для локализованной, так и для нелокализованной адсорбции можно записать в виде (<sup>13</sup>)

$$Z_a = \frac{1}{N_a!} f_a^{N_a}, \quad (1)$$

где  $N_a$  — число адсорбированных молекул,  $f_a$  — функция состояний для одной адсорбированной молекулы над всей поверхностью адсорбента. В этом случае для перехода адсорбата из стандартного состояния в газе (давление  $p^0 = 760$  мм рт. ст.) на поверхность при заполнении  $\theta$

$$\Delta\mu = -RT \ln \left( \frac{h^2}{2\pi m kT} \right)^{3/2} \frac{f_a' \omega_m p^0}{kT j_i \theta}, \quad (2)$$

где  $k$  и  $h$  — константы Больцмана и Планка;  $m$  — масса молекулы адсорбата;  $\omega_m$  — площадь, занимаемая ею в плотном монослое,  $j_i$  — функция состояний для внутренних степеней свободы молекулы адсорбата в газе, причем  $\theta = N_a \omega_m / s$  и  $f_a' = f_a / s$ , если  $s$  — величина поверхности.

При расчете  $f_a$ , как в (<sup>7</sup>, <sup>8</sup>), мы использовали приближение (<sup>14</sup>)

$$f = f_{\text{класс}} v^{**}, \quad (3)$$

где  $f_{\text{класс}}$  — полностью классическая функция состояния,

$$f_{\text{класс}} = \frac{1}{h^n} \int \dots \int e^{-H/kT} dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n \quad (4)$$

( $n$  — число степеней свободы молекулы,  $H$  — функция Гамильтона для молекулы адсорбата), а

$$\nu^{**} = f_{\text{гармон. осцилл. квант}} / f_{\text{гармон. осцилл. класс}}, \quad (5)$$

где  $f_{\text{гармон. осцилл. квант}}$  и  $f_{\text{гармон. осцилл. класс}}$  — функции состояний гармонических осцилляторов соответственно в квантовомеханической и классической формах, вычисленные из формы поверхности потенциальной энергии адсорбированной молекулы вблизи минимума.

Функция Гамильтона для адсорбированного атома аргона

$$H = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + \Phi(x, y, z), \quad (6)$$

где  $p_x, p_y, p_z$  — компоненты момента количества движения;  $m$  — масса атома;  $\Phi(x, y, z)$  — потенциальная его энергия над базисной гранью графита ( $xy$ ). Согласно (2, 6)

$$\Phi(x, y, z) = -C_1 \sum_j r_{ij}^{-6} - C_2 \sum_j r_{ij}^{-8} + B \sum_j e^{-r_{ij}/0,28}, \quad (7)$$

где  $C_1, C_2$  — константы дисперсионного взаимодействия;  $r_{ij}$  — расстояние центра  $i$ -го атома аргона от центра  $j$ -го атома углерода графита;  $B$  — константа отталкивания. Значения констант  $C_1, C_2$  и сумм  $\sum_j r_{ij}^{-6}, \sum_j r_{ij}^{-8},$

$\sum_j e^{-r_{ij}/0,28}$  приведены в (3). Значения степенных сумм при заданном расстоянии  $z$  атома аргона от наружной плоскости  $xy$  центров атомов углерода графита и наклоны полулогарифмических графиков зависимости экспоненциальных сумм от  $z$  слабо зависят от положения рассматриваемой точки над гранью, т. е. от координат  $x$  и  $y$ . Чтобы не усложнять

расчетов, для сумм  $\sum_j r_{ij}^{-6}, \sum_j r_{ij}^{-8}$  при заданных значениях  $z$  и для наклона зависимости  $\lg \sum_j e^{-r_{ij}/0,28}$  от  $z$  мы взяли значения, средние для

трех положений  $c, b$  и  $h$ : над атомом углерода, над серединой линии, соединяющей два ближайших атома, и над центром шестиугольника из этих атомов. Значения усредненных степенных и экспоненциальных сумм, как и неусредненных (3), с достаточной точностью можно выразить соответственно степенными функциями  $p_1 z^{-q_1}$  и  $p_2 z^{-q_2}$  и экспоненциальной функцией  $ke^{-z/l}$ , причем  $q_1 = 3,82, p_1 = 5,18 \cdot 10^{16,44}, q_2 = 5,94, p_2 = 3,80 \cdot 10^{15,48}$  и  $l = 0,303 \cdot 10^{-8}$  \*.

Эти приближения позволяют записать (7) в виде

$$\Phi(x, y, \alpha) = u_{01}(x, y) \alpha^{-q_1} + u_{02}(x, y) \alpha^{-q_2} + u_{0p}(x, y) \exp\left(-\frac{(\alpha-1)z_0(x, y)}{l}\right), \quad (8)$$

где

$$u_{01}(x, y) = -C_1 p_1 z_0^{-q_1}, \quad u_{02}(x, y) = -C_2 p_2 z_0^{-q_2},$$

$$u_{0p}(x, y) = B k e^{-z_0/l} = -\frac{l}{z_0} [u_{01} q_1 + u_{02} q_2], \quad \alpha = \frac{z}{z_0}. \quad (9)$$

\* В (3) в первом столбце табл. 7 по ошибке переименованы местами буквы  $b$  и  $h$ .



Равновесное расстояние центра атома аргона от первой плоскости центров атомов углерода решетки

$$z_0 = \sqrt{r_e^2 - (x_c - x)^2 - (y_c - y)^2}, \quad (10)$$

где  $x, y$  — координаты центра атома аргона;  $x_c, y_c$  — ближайшего ему атома углерода;  $r_e$  — равновесное расстояние между центрами атома аргона и ближайшего ему атома углерода, которое мы приняли <sup>(3)</sup> равным сумме ван-дерваальсовых радиусов атома аргона (1,91 Å) и атома углерода в графите (1,70 Å).

Подстановка (8) и (6) в (4) и интегрирование по компонентам импульса дает <sup>(7)</sup>

$$f_{\text{класс}} = \left( \frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2s}{3a^2 \sqrt{3}} \iiint \exp \left( - \frac{\Phi(x, y, \alpha)}{kT} \right) \operatorname{erf} \left( - \frac{\Phi}{kT} \right)^{1/2} z_0 dx dy d\alpha, \quad (11)$$

где  $3a^2 \sqrt{3}/2$  — площадь шестиугольника, образованного атомами углерода базисной грани ( $a = 1,418 \text{ Å}$  — константа решетки графита);

Таблица 1

Положение		$z_0$	$I(x, y)$	Положение		$z_0$	$I(x, y)$
$x$	$y$			$x$	$y$		
0	0	3,32	0,262	$a/8$	$a\sqrt{3}/8$	3,45	0,0300
0	$a\sqrt{3}/8$	3,42	0,0462	$a/4$	$a\sqrt{3}/4$	3,54	0,0081
0	$a\sqrt{3}/4$	3,49	0,0175	$3a/8$	$a\cdot 3\sqrt{3}/8$	3,59	0,0043
0	$a\cdot 3\sqrt{3}/8$	3,53	0,0095	$a/2$	$a\sqrt{3}/2$	3,61	0,0036
0	$a\sqrt{3}/2$	3,54	0,0081	$a/4$	$a\sqrt{3}/2$	3,59	0,0043

$\operatorname{erf}(-\Phi/kT)^{1/2}$  — интеграл вероятности. Интегрирование по  $x$  и  $y$  в (11) ведется в пределах одного шестиугольника. Значение интеграла в (11) вычислялось графически. В табл. 1 приведены результаты  $I(x, y)$  такого интегрирования по  $\alpha$  для разных положений над этим шестиугольником при  $T = 77,8^\circ \text{ K}$  (начало координат совпадает с центром шестиугольника, ось  $x$  проходит через центр атома углерода). Интегрирование производилось для тех значений  $\alpha$ , для которых потенциальная энергия адсорбированного атома  $\Phi(x, y, \alpha) \leq 0$  <sup>(7)</sup>. Значение  $\exp(-\Phi(x, y, \alpha)/kT)$  для аргона на графите при отклонении  $\alpha$  от единицы быстро убывает. Так как в пределах  $\alpha$ , в которых производилось интегрирование, значение фактора  $\operatorname{erf}(-\Phi/kT)^{1/2}$  практически равно единице, мы им пренебрегли. Интегрирование по  $x$  и  $y$  в пределах одного шестиугольника дало значение  $J = 0,034a^2$  ( $T = 77,8^\circ$ ).

Квантовомеханический фактор  $\nu^{**}$  (5) в случае атома аргона над поверхностью графита

$$\nu^{**} = \left( \frac{h\nu_x}{kT} \right) \left[ 1 - \exp \left( - \frac{h\nu_x}{kT} \right) \right]^{-1} \times \\ \times \frac{h\nu_y}{kT} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{h\nu_y}{kT} \right) \right]^{-1} \frac{h\nu_z}{kT} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{h\nu_z}{kT} \right) \right]^{-1}, \quad (12)$$

где  $\nu_x, \nu_y$  и  $\nu_z$  — частоты колебаний адсорбированного атома аргона вдоль соответствующих осей вблизи потенциального минимума (над центром шестиугольника и для  $z = z_0$ ). Вычисляя частоты колебаний

$$\nu_x = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_x}{m}}, \quad \nu_y = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_y}{m}}, \quad \nu_z = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K_z}{m}}, \quad (13)$$

константы  $K_x$ ,  $K_y$  и  $K_z$  мы оценили аналитически по

$$K_x = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial x^2} \right)_{x=0, y=0, z=z_0}, \quad K_y = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial y^2} \right)_{x=0, y=0, z=z_0}, \quad K_z = \left( \frac{\partial^2 \Phi}{\partial z^2} \right)_{x=0, y=0, z=z_0} \quad (14)$$

из (8), (9) и из подходящего приближения к (10). При этом  $\nu_x \approx \nu_y = 5 \cdot 10^{11} - 11 \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}$  и  $\nu_z = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ , \* откуда  $\nu^{**} \approx 2$ .

Величина  $\omega_m$  зависит от упаковки атомов аргона над поверхностью. Мы использовали приведенные в (16) значения для  $\omega_m$  для гексагональной и квадратной упаковок, равные 12,8 и 14,7 Å<sup>2</sup>. Функции состояний  $j_i$  для внутренних степеней свободы атома аргона в газовой и в адсорбированной фазах мы приняли одинаковыми.

Подставляя соответствующие выражения и значения в (2), мы получили следующие выражения для зависимости  $\Delta\mu$  от  $\theta$  при переходе аргона из газа при  $p^0 = 760 \text{ мм рт. ст.}$  на поверхность базисной грани графита при  $T = 77,8^\circ \text{ К}$ :

$$\Delta\mu = -1,2_5 + 0,355 \lg \theta \text{ ккал/моль} \quad (\omega_m = 12,8 \text{ Å}^2); \quad (15)$$

$$\Delta\mu = -1,3_0 + 0,355 \lg \theta \text{ ккал/моль} \quad (\omega_m = 14,7 \text{ Å}^2). \quad (16)$$

Таким образом,  $\Delta\mu$  для аргона слабо зависит от значения  $\omega_m$ .

На рис. 1 сопоставлены начальные области опытной и вычисленной кривых зависимости  $-\Delta\mu$  от  $\theta$ . Опытная кривая 1 вычислена из изотермы адсорбции, измеренной в (16), по термодинамической формуле  $-\Delta\mu = RT \ln 760/p(\theta)$ . Вычисленная кривая 2 лежит близко к экспериментальной\*\*. Таким образом, основываясь на теоретических расчетах энергии адсорбции, статистическим методом можно в удовлетворительном приближении вычислить изменение химического потенциала аргона при переходе из газовой фазы в адсорбционное состояние для небольших заполнений поверхности графита.

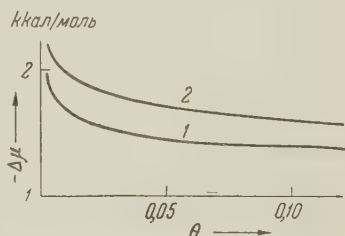


Рис. 1

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступило  
21 I 1960

Институт химии и химической технологии  
Академии наук ЛитССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. В. Киселев, Вестн. АН СССР, № 10, 43 (1957). <sup>2</sup> Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 1314. <sup>3</sup> Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев и др., Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1196. <sup>4</sup> W. Orr, Proc. Roy. Soc., A 173, 349 (1939). <sup>5</sup> T. Nakayama, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 236 (1957). <sup>6</sup> А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, ЖФХ, 32, 2824 (1958). <sup>7</sup> T. L. Hill, J. Chem. Phys., 16, 181 (1948). <sup>8</sup> J. W. Drenan, T. L. Hill, J. Chem. Phys., 17, 775 (1949). <sup>9</sup> А. В. Киселев, Д. П. Пошкус, Proc. Second Internat. Congress on Surface Activity, 2, London, 1957, p. 202. <sup>10</sup> G. Shreiner, C. Kamball, Trans. Farad. Soc., 49, 292 (1953). <sup>11</sup> R. M. Barrer, Proc. Roy. Soc., A 161, 476 (1937). <sup>12</sup> E. L. Pace, J. Chem. Phys., 27, 1339 (1957). <sup>13</sup> T. L. Hill, J. Chem. Phys., 14, 441 (1946). <sup>14</sup> K. S. Pitzer, W. D. Gwinn, J. Chem. Phys., 10, 428 (1942). <sup>15</sup> A. D. Crowell, J. Chem. Phys., 26, 1407 (1957). <sup>16</sup> S. Ross, W. J. Win-  
kler, J. Coll. Sci., 10, 319 (1955); S. Ross, W. W. Pulitz, J. Coll. Sci., 13, 397 (1958).

\* В (15) вычислено приближенное значение  $\nu_z = 1,19 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ .

\*\* При более высоких  $\theta$  в экспериментальной кривой проявляется влияние взаимодействия между адсорбированными молекулами, что в вычисленной кривой нами еще не учтено (энергия этого взаимодействия вычислялась в (12)).

Д. В. КОКОУЛИНА, П. И. ДОЛИН и академик А. Н. ФРУМКИН

## ДЕЙСТВИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОТЕНЦИАЛ ПЛАТИНОВОГО ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

Появление продуктов радиолиза воды при воздействии на раствор ионизирующего излучения должно приводить к изменению окислительных и восстановительных свойств среды и сказываться на электрохимическом и коррозионном поведении металлов, находящихся в облучаемом растворе. В тех случаях, когда раствор не содержит веществ, вступающих в окислительные или восстановительные реакции с продуктами радиолиза воды, продукты радиолиза могут непосредственно взаимодействовать с электродом, вызывая установление определенного потенциала. В. И. Веселовским и Ц. И. Залкинд впервые было найдено, что при облучении насыщенных азотом растворов  $H_2SO_4$  на Pt устанавливается потенциал, близкий к обратимому водородному, а на Au — потенциал  $\sim 0,95$  в. Таким образом в системе Pt/раствор  $H_2SO_4$ , насыщенный азотом/Au была получена разность потенциалов  $\sim 0,9$  в. Эти эффекты объяснены авторами селективным взаимодействием Pt с восстановительными (главным образом H-атомами) и золотого электрода с окислительными (главным образом OH-радикалами) компонентами радиолиза воды <sup>(1)</sup>. По данным Кларка <sup>(2)</sup> гладкий Pt-электрод гораздо чувствительнее к действию излучения, чем платинированный, хотя в принципе их поведение сходно.

Развивая идею Аллена о наступлении равновесного соотношения концентраций окисленной и восстановленной форм вещества при длительном облучении раствора, Дейнтон и Коллинсон предположили, что состояние равенства скоростей окисления и восстановления характеризуется эквивалентным окислительно-восстановительным потенциалом облученной воды <sup>(3)</sup>. Гендерсон и др. <sup>(4)</sup> нашли, что в присутствии окислительно-восстановительного индикатора (главным образом КJ) устойчивый потенциал Pt-электрода в облученном растворе принимает значение 0,85 в по отношению к водородному электроду в том же растворе. Это значение не зависит от природы окислительно-восстановительного индикатора, мощности дозы и величины pH и принимается авторами равным окислительно-восстановительному потенциалу облученной воды.

В нашей работе была поставлена задача выяснить условия, при которых на Pt реализуется водородный потенциал и потенциал, близкий к 0,85 в, и оценить роль радикальных и молекулярных продуктов в установлении потенциала при облучении. Изучалось поведение гладкого Pt-электрода в растворе  $H_2SO_4$  в широком интервале доз излучения и мощностей дозы. Облучение проводилось рентгеновскими лучами (напряжение 80 кВ, максимальная сила тока 200 мА) в стеклянных ячейках двух видов (рис. 1, I и II), в которых могла быть достигнута максимальная мощность дозы соответственно  $\sim 3 \cdot 10^{17}$  и  $\sim 7 \cdot 10^{16}$  эв/см<sup>3</sup>·сек. В ячейке I благодаря большому мениску жидкости и малой толщине слоя раствора (2—3 мм) водород, образующийся при радиолизе, мог в течение опыта удаляться из раствора. В ячейке II мениск жидкости очень мал, и поэтому выход водорода в газовую фазу затруднен. В обеих ячейках была предусмотрена возможность сменять раствор во время опыта передавливанием его из резервного сосуда Б, где он предварительно насыщался соответствующим газом. В некоторых



опытах ячейка представляла собой вертикальную тонкостенную трубку диаметром 7 мм, через которую протекал раствор; облучению горизонтальным пучком подвергалась часть ячейки высотой 3 мм, где находился электрод. Растворы 0,8 N  $H_2SO_4$  готовились из дважды перегнанной  $H_2SO_4$ . Водород и азот для насыщения растворов очищались от следов кислорода и загрязнений. Измерения потенциала производились при помощи катодного вольтметра, электродом сравнения служил либо водородный, либо ртутно-сульфатный электрод. Прокаленный Pt-электрод травился в горячей царской водке, промывался в горячей дважды дистиллированной воде; перед опытом электрод подвергался попеременной катодной и анодной поляризации в том же или отдельном приборе.

На рис. 2 представлена зависимость потенциала Pt-электрода от времени действия излучения при различных мощностях дозы. Как видно из рисунка, потенциал Pt в растворе, насыщенном азотом, при воздействии излучения сдвигается сначала в отрицательную сторону (участок а) и достигает значений, близких к обратимому водородному (участок б). Однако водородный потенциал на Pt не является устойчивым,

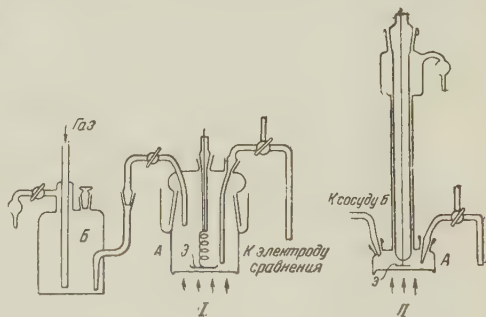


Рис. 1. Схематическое изображение ячейки для измерений. А — измерительный сосуд с исследуемым раствором; Б — вспомогательный сосуд для предварительного насыщения раствора необходимым газом. На схеме не изображен ввод в измерительную ячейку для входа и выхода газа и ввод для слива раствора из ячейки, который представляет собой тонкую трубку, доходящую до дна, с краном

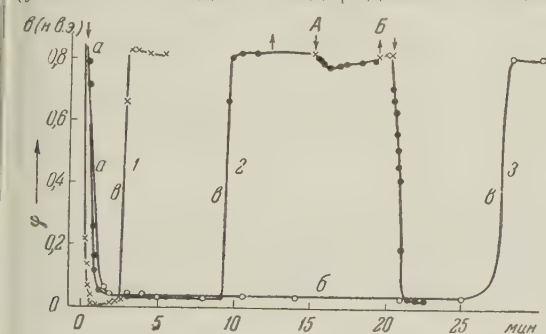


Рис. 2. Зависимость потенциала платинового электрода от времени действия излучения при различных мощностях дозы (в эв/см<sup>2</sup>·сек). 1 —  $2 \cdot 10^{17}$ , 2 —  $5 \cdot 10^{16}$ , 3 —  $2 \cdot 10^{16}$ . Раствор I насыщен азотом. ↓ — облучение включено, ↑ — облучение выключено. Измерения в ячейке I

так как при продолжении облучения потенциал снова сдвигается в положительную сторону (участок б) до значений  $\sim 0,85$  в. Потенциал при облучении достигает водородных значений при поглощении  $3\text{—}5 \cdot 10^{18}$  эв/см<sup>2</sup> независимо от мощности дозы\*. Если принять выход молекулярного водорода в 0,8N  $H_2SO_4$  равным  $1,0$  молекул/100 эв<sup>(5)</sup>, концентрация молекулярного водорода в растворе при дозе  $4 \cdot 10^{18}$  эв/см<sup>2</sup> составит величину  $1,0 \cdot 4 \cdot 10^{18} \cdot 10^3 / 100 \cdot 6 \cdot 10^{23} = 6,6 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Концентрация водорода в растворе  $H_2SO_4$  при насыщении раствора водородом при атмосферном давлении и комнатной температуре равна  $\sim 6 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Так как в наших опытах потенциал Pt при облучении не доходил до равновесного водородного на 10–40 мв, а температура раствора во время облучения поднималась до 40°, мы считаем, что наблюдаемое значение потенциала соответствует концентрации молекулярного водорода, образующегося при радиолитическом расщеплении. Этот вывод подтверждается следующими наблюдениями.

1. Если прервать облучение, когда еще не достигнуто наиболее отрицательное значение потенциала, потенциал продолжает сдвигаться в от-

\* Примерно такая же доза требуется по данным Ц. И. Залкинд и В. И. Веселовского с  $\gamma$ -излучением  $Co^{60}$ , в опытах которых мощность дозы составляла  $2 \cdot 10^{15}$  эв/см<sup>2</sup>·сек.



рицательную сторону; аналогичные явления наблюдались ранее в нашей лаборатории в растворах нитратов<sup>(6)</sup>. В ячейке I затем происходит смещение потенциала до 0,85 в, а в ячейке II потенциал длительное время остается вблизи водородного значения. Это указывает на то, что потенциал устанавливается в соответствии с концентрацией образующегося молекулярного водорода и что стационарное состояние на электроде устанавливается не мгновенно.

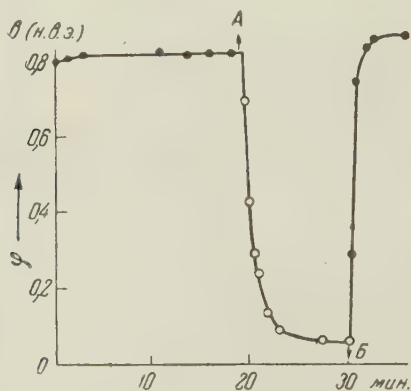


Рис. 3. Зависимость потенциала Pt от времени при облучении протекающего раствора (скорость течения 0,2 см<sup>3</sup>/сек, линейная скорость 0,42 см/сек). Раствор насыщен азотом. В точке А протекание раствора прекращено, в точке Б — включено снова

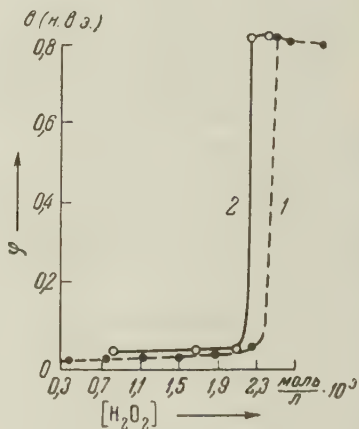


Рис. 4. Зависимость потенциала Pt-электрода в 0,8 N растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от концентрации H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: 1 — к насыщенному водородом раствору H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> прибавляется насыщенный азотом раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 2 — H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> образуется во время облучения насыщенного азотом раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

2. Добавление в раствор H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HClO<sub>4</sub> активного акцептора радикалов ( $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л KBr), снижающего концентрацию Н-атомов в  $\sim 10^3$  раз, не изменяет зависимости потенциала от дозы по сравнению с раствором чистой кислоты.

3. При протекании раствора через ячейку, т. е. в условиях, когда при облучении стационарная концентрация молекулярных продуктов радиолиза значительно снижена, а стационарная концентрация радикалов изменена мало по сравнению с покоящимся раствором, облучение не вызывает сдвига потенциала в отрицательную сторону. При прекращении протекания потенциал при облучении меняется по такому же закону, как в ячейке II (рис. 3).

4. В ячейке II подъем потенциала к значению 0,85 в происходит при большей дозе, чем в ячейке I, в которой нарушается стехиометрическое соотношение концентраций H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворе в сторону увеличения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Все это указывает на то, что атомарный водород не играет существенной роли в установлении водородного потенциала под облучением. К такому же выводу пришли С. Д. Левина и Т. В. Калиш в отношении поведения Ni-электрода под облучением<sup>(7)</sup>.

Потенциал 0,85 в является устойчивым состоянием Pt-электрода в облученном растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, причем доза, при которой достигается это значение потенциала, несколько зависит от состояния поверхности электрода и от того, насколько быстро происходит обмен газообразных продуктов радиолиза между раствором и газовой фазой. Достижение потенциала 0,85 в в приборе I происходит при поглощении  $3 \cdot 10^{19}$  эв/см<sup>2</sup>, а в приборе II — при  $2-5 \cdot 10^{20}$  эв/см<sup>2</sup>, независимо от мощности дозы\*. После того как он достиг

\* Такая же доза, как в ячейке II, требуется и в ячейке объемом 6 см<sup>3</sup>, полностью заполненной раствором, насыщенным азотом, в которой уход водорода из раствора был исключен.

т, облучение в течение часа и более (мощность дозы  $1 \cdot 10^{17}$  эв/см<sup>3</sup>·сек) изменяет его значения. Прекращение облучения в этом состоянии также не влияет на величину потенциала. При повторном облучении того электрода в том же растворе после того как был достигнут устойчивый потенциал, происходит смещение потенциала в отрицательную сторону его на 20—50 мв, а затем потенциал снова возвращается к устойчивому значению (рис. 2, кривая 2, начало облучения — точка А). Если заменить раствор на свежий, то потенциал при облучении снова сдвигается к равному водородному (рис. 2, кривая 2, замена раствора — точка В), затем к 0,85 в. Такие явления повторяются многократно на одном и том же электроде при замене раствора.

Сдвиг потенциала от водородного в положительную сторону связан накоплением  $\text{H}_2\text{O}_2$  в растворе во время облучения. На рис. 4 для сравнения сопоставлены кривые зависимости потенциала Pt в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кривая 1 показывает изменение потенциала Pt при прибавлении к раствору  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , насыщенному водородом, раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , насыщенного азотом. Потенциал вначале почти не изменяется, а при концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2 \sim 2,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л резко сдвигается в положительную сторону значений  $\sim 0,8$  в. Кривая 2 представляет зависимость потенциала от дозы при мощности дозы  $7 \cdot 10^{16}$  эв/см<sup>3</sup>·сек, снятую в ячейке II и пересчитанную на зависимость потенциала от концентрации образующейся  $\text{H}_2\text{O}_2$  (постоянный выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  равным 0,8 молекул/100 эв). Как видно из рис. 4,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , независимо от способа ее введения в раствор, вызывает сдвиг потенциала к значениям  $\sim 0,8$  в. Накоплением  $\text{H}_2\text{O}_2$  до стационарной концентрации объясняются и следующие результаты. Водородный потенциал при атмосферном давлении водорода не изменяется при длительном облучении. Однако, потенциал Pt в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при давлении водорода 0,1 атмосферного при длительном облучении (доза  $\sim 3 \cdot 10^{20}$  эв/см<sup>3</sup>) смещается к 0,85 в. В первом случае, вследствие большого тока обмена реакции выделения — ионизации водорода, накопление  $\text{H}_2\text{O}_2$  до стационарной концентрации не в состоянии сдвинуть потенциал в положительную сторону. При снижении концентрации водорода в 10 раз и соответственном уменьшении тока обмена водорода восстановление  $\text{H}_2\text{O}_2$ , находящейся в растворе при стационарной концентрации, сдвигает потенциал в положительную сторону.

Таким образом, потенциал Pt-электрода в 0,8 N растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при действии излучения определяется накапливающимися в растворе молекулярными продуктами радиолиза воды — водородом и перекисью водорода. Радикальные продукты заметной роли в установлении потенциала на Pt не играют; основная часть их, очевидно, рекомбинирует в объеме раствора и на поверхности электрода.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР

Поступило  
26 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Веселовский, Докл. Сов. делегации на Международн. конфер. по мирн. использованию атомн. энергии, Исслед. в области геол., хим. и металлургии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 320; Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, Сборн. работ по радиацион. химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 66; Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, З. Гочалиев, Тр. I Всесоюзн. совещ. по радиацион. химии, Изд. АН СССР, 1958, стр. 123; Ц. И. Залкинд, В. И. Веселовский, Сборн. Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы, Изд. АН СССР, 1958, стр. 66. <sup>2</sup> W. E. Clark, J. Electrochem. Soc., **105**, 483 (1958). <sup>3</sup> F. S. Dainton, G. Collinson, Ann. Rev. Phys. Chem., **2**, 99 (1951). <sup>4</sup> J. H. S. Henderson, G. Lovering et al., Canad. J. Chem., **37**, 164 (1959). <sup>5</sup> П. И. Долин, Сборн. работ по радиацион. хим., Изд. АН СССР, 1955, стр. 20. <sup>6</sup> Н. А. Бах, В. Д. Битюков, Изв. АН СССР, ОХН, в печати. <sup>7</sup> С. Д. Левина, Т. В. Калиш, ДАН, **0**, 573 (1960).

В. И. ОШЕРОВ

# ОБ ЭФФЕКТЕ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АДсорбированных частиц

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 22 I 1960)

Эффект взаимного влияния хемосорбированных частиц (атомов, молекул)<sup>(1)</sup> естественно связывать с делокализацией волновых функций электронов в кристалле-адсорбенте, приводящей к тому, что между частицами должно появляться отталкивание, убывающее с расстоянием существенно медленнее, чем  $e^{-\Delta/a_0}$  ( $a_0$  — борковский радиус).

Для рассмотрения зависимости дифференциальных теплот адсорбции от степени заполнения поверхности — одного из проявлений эффекта взаимного влияния — воспользуемся методом локализованных состояний в молекулах и кристаллах<sup>(2, 3)</sup> в применении к адсорбции<sup>(4)</sup>. Результаты явятся развитием полученных ранее другим методом<sup>(5)</sup>.

Введем следующие обозначения:

$$H_1 = H_0 + V_1$$

гамильтониан электрона в кристалле в одноэлектронном приближении ( $H_0$  — кинетическая энергия,  $V_1$  — средний потенциал в кристалле);

$$H_2 = H_0 + V_2$$

гамильтониан электрона в слое хемосорбированных атомов без учета взаимодействия с адсорбентом ( $V_2$  — потенциал атомных остовов);

$$H = H_0 + V_1 + V_2$$

гамильтониан электрона в системе адсорбат — адсорбент. Соответствующие собственные значения и собственные функции:  $\varepsilon_k^j, \varepsilon_0$  (в пренебрежении взаимодействием  $e^{-\Delta/a_0}$ ),  $\varepsilon; |k, j\rangle, \sum_m d_m |a_{2m}\rangle, |I\rangle$  ( $k$  — квазиимпульс

в зоне  $j$ ;  $m$  — положение адсорбированного атома на поверхности).

Пусть

$$|I\rangle = \sum_{k,j} c_{1k}^j |k, j\rangle + \sum_m c_{2m} |a_{2m}\rangle.$$

Тогда, полагая  $\langle k, j | a_{2m} \rangle = 0$ , получим

$$c_{1k}^j = \sum_{k',j'} c_{1k'}^{j'} \frac{\langle k, j | V_2 | k', j' \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_k^j} + \sum_m c_{2m} \frac{\langle k, j | V_1 | a_{2m} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_k^j},$$

$$c_{2m} = \sum_{m'} c_{2m'} \frac{\langle a_{2m} | V_1 | a_{2m'} \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_0} + \sum_{k,j} c_{1k}^j \frac{\langle a_{2m} | V_2 | k, j \rangle}{\varepsilon - \varepsilon_0}.$$

Преобразование Фурье по квазиимпульсу  $k$  каждой зоны  $j$ , соответствующее переходу к описанию кристалла посредством функций Ванье

$$c_{1n}^j = \sum_{n', n'', j'} c_{1n'}^{j'} \langle a_{1n''}^j | V_2 | a_{1n'}^{j'} \rangle I_{n''-n}^j + \sum_{m, n'} c_{2m} \langle a_{1n'}^j | V_1 | a_{2m} \rangle I_{n'-n}^j, \quad (6)$$

$$c_{2m} = \sum_{m'} c_{2m'} \langle a_{2m} | V_1 | a_{2m'} \rangle \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_0} + \sum_{n, j} c_{1n}^j \langle a_{2m} | V_2 | a_{1n}^j \rangle \frac{1}{\varepsilon - \varepsilon_0},$$

где  $c_{1n}^j$  и  $a_{1n}^j$  — фурье-образы  $c_{1k}^j$  и  $|k, j\rangle$ ,

$$I_{n'-n}^j = \frac{1}{N} \sum_k \frac{e^{ik(n'-n)}}{\varepsilon - \varepsilon_k^j}, \quad (7)$$

— основная область кристалла.

Предположим теперь, что  $V_1 \sim \text{const}$  (случай металла) и  $\langle a_{1n}^j | V_2 | a_{1n}^{j'} \rangle = 0$  при  $j \neq j'$ . При этих условиях (6) преобразуется к виду

$$c_{1n}^j = \sum_{n'} c_{1n'}^{j'} \langle a_{1n'}^{j'} | V_2 | a_{1n}^j \rangle I_{n'-n}^j + \sum_{m, n'} c_{2m} \langle a_{1n'}^j | V_1 | a_{2m} \rangle I_{n'-n}^j, \quad (8)$$

$$c_{2m} (\varepsilon - \varepsilon_0 - \langle a_{2m} | V_1 | a_{2m} \rangle) = \sum_j c_{1m}^j \langle a_{2m} | V_2 | a_{1m}^j \rangle + O(e^{-\Delta/a_0}).$$

Ограничиваясь ближайшими соседями атома номера  $m$ , получим

$$c_{1m}^j (1 - \alpha_2^j I_0^j) = c_{2m} \beta_1^j I_0^j + \sum_{\vec{\Delta}} c_{1m+\vec{\Delta}}^j \alpha_2^j I_{\vec{\Delta}}^j + \sum_{\vec{\Delta}} c_{2m+\vec{\Delta}} \beta_1^j I_{\vec{\Delta}}^j + A e^{-a/a_0},$$

$$c_{2m} (\varepsilon - \varepsilon_0 - \alpha_1) = \sum_j c_{1m}^j \beta_2^j. \quad (9)$$

Здесь использованы обозначения:

$$\alpha_1 = \langle a_{2m} | V_1 | a_{2m} \rangle, \quad \beta_1^j = \langle a_{1m}^j | V_1 | a_{2m} \rangle, \quad \beta_2^j = \langle a_{2m} | V_2 | a_{1m}^j \rangle. \quad (10)$$

Для  $\alpha_2^j$  может быть получено ограничение с обеих сторон

$$\langle a_{1m}^j | V_2 | a_{1m}^j \rangle < \alpha_2^j < \frac{1}{N} \sum_k \langle k, j | V_2 | k, j \rangle. \quad (11)$$

Член  $A e^{-a/a_0}$  можно отбросить, если наложить ограничение на степень заполнения поверхности вида  $\theta > (a_0/a)^2$  ( $a$  — постоянная решетки).

В предположении достаточно правильного расположения адсорбированных атомов решение (9) для состояний, локализованных у поверхности адсорбента, можно искать в виде

$$c_{1m}^j = C_1^j e^{i \vec{x} \cdot \vec{m}}, \quad c_{2m} = C_2 e^{i \vec{x} \cdot \vec{m}}. \quad (12)$$

Соответствующие собственные значения находятся из уравнения

$$\varepsilon - \varepsilon_0' = \sum_j z_j \frac{I_0^j + 4I_{\Delta}^j \cos \kappa_1 \cos \kappa_2}{1 - \alpha_2^j (I_0^j + 4I_{\Delta}^j \cos \kappa_1 \cos \kappa_2)}; \quad (13)$$

$$I_0^j = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{dk}{\varepsilon - \varepsilon_k^j}, \quad I_{\Delta}^j = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i \vec{k} \cdot \vec{\Delta}}}{\varepsilon - \varepsilon_k^j} dk; \quad (14)$$

$$\varepsilon_0' = \varepsilon_0 + \alpha_1, \quad z_j = \beta_1^j \beta_2^j. \quad (15)$$



В (12) и (13)  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$  меняются от  $-\pi$  до  $\pi$ .  
Решение уравнения (13) можно записать в виде

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{loc}} + f_1(\Delta, \vec{\kappa}),$$

где  $\varepsilon_{\text{loc}}$  в первом приближении есть решение (13) при  $I_{\Delta}^j = 0$ . Эффективная несимметрия зоны уровней (16) обуславливает для связывающих состояний конечную, порядка химической связи, часть эффекта взаимовлияния.

Другая часть эффекта связана с зависимостью положения уровней объемных состояний адсорбента от степени заполнения поверхности. Можно показать, что в этом случае решение (9) достаточно искать в форме:

$$c_{1m}^j = C_{1k}^j e^{i\mathbf{k}m}, \quad c_{2m} = C_{2k} e^{i\mathbf{k}m}.$$

Тогда (5)

$$\varepsilon = \varepsilon_k^j + \frac{M}{N} f_2^j(\Delta, \mathbf{k});$$

$M$  — число атомов, адсорбированных на основной области кристалла

$$f_2^j(\Delta, \mathbf{k}) = \nabla \varepsilon_k^j \vec{\delta}^j(\Delta, \mathbf{k}).$$

В случае  $\varepsilon_k^j = \varepsilon_k^j \delta^j(\Delta, k)$  находится из уравнения

$$\varepsilon_k^j - \varepsilon_0' = \sum_{j'} z_{j'} \frac{I_0^j + 4I_{\Delta}^{j'} \cos k_1 \Delta \cos k_2 \Delta}{1 - \alpha_2^{j'} (I_0^j + 4I_{\Delta}^{j'} \cos k_1 \Delta \cos k_2 \Delta)},$$

в котором

$$\begin{aligned} I_0^j &= \frac{1}{(2\pi)^3} \text{v. p.} \int \frac{d\mathbf{k}'}{\varepsilon_k^j - \varepsilon_{k'}^j} + \pi \frac{dk}{d\varepsilon_k^j} \text{ctg} \pi \delta^j(\Delta, k), \\ I_{\Delta}^j &= \frac{1}{(2\pi)^3} \text{v. p.} \int \frac{e^{i\mathbf{k}'\vec{\Delta}}}{\varepsilon_k^j - \varepsilon_{k'}^j} d\mathbf{k}' + e^{i\mathbf{k}\vec{\Delta}} \frac{dk}{d\varepsilon_k^j} \text{ctg} \pi \delta^j(\Delta, k), \\ I_0^{j'} &= \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{d\mathbf{k}'}{\varepsilon_k^j - \varepsilon_{k'}^{j'}}, \quad I_{\Delta}^{j'} = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{i\mathbf{k}'\vec{\Delta}}}{\varepsilon_k^j - \varepsilon_{k'}^{j'}} d\mathbf{k}'. \end{aligned}$$

Если зоны  $j, j'$  пересекаются в некоторой части  $k$ -пространства, соответствующие  $\delta^j(\Delta, k)$  по-прежнему находятся из уравнения (20) в котором  $I_0^j = \infty$ ,  $I_{\Delta}^j = \infty$ , поэтому

$$\varepsilon_k^j - \varepsilon_0' = z_j \frac{I_0^j + 4I_{\Delta}^j \cos k_1 \Delta \cos k_2 \Delta}{1 - \alpha_2^j (I_0^j + 4I_{\Delta}^j \cos k_1 \Delta \cos k_2 \Delta)} - \sum_{j' \neq j} \frac{z_{j'}}{\alpha_2^{j'}}.$$

Учтем теперь, что плотность уровней в объемных зонах (18) значительно больше, чем в поверхностной зоне (16); тогда для дифференциальных теплот адсорбции получится

$$Q = Q_0 - \frac{2}{(2\pi)^2} \int f_1(\Delta, \vec{\kappa}) d\vec{\kappa} - \frac{2}{(2\pi)^3} \sum_j \int f_2^j(\Delta, \mathbf{k}) d\mathbf{k},$$

где

$$Q_0 = \Phi + \varepsilon_{k_F} + \varepsilon_0 - 2\varepsilon_{\text{loc}},$$

$\Phi$  — энергия взаимодействия атомного остова с остовом решетки. В (23) первый интеграл берется по всей зоне (16), а второй до импульса Ферми  $k_F$  кристалла, при этом первый ведет себя как  $e^{-\Delta/a}$ , а второй

как  $\frac{\sin k_F \Delta}{\Delta}$ . Оба члена убывают гораздо медленнее, чем обычное от-  
скакивание  $e^{-\Delta/a_0}$ .

После усреднения по  $\Delta$  (23) дает

$$Q = Q_0 + F_1(A_{\text{int}}, \lambda) \theta + F_2(k_F) \theta. \quad (25)$$

Здесь  $A_{\text{int}}$  представляет собой комбинацию  $\alpha_1, \alpha_2, z$ ;  $\lambda = \left| \frac{\varepsilon_0 - \alpha}{2\beta} \right|$  может  
быть названа степенью локализации связи;  $\alpha$  и  $\beta$  — эффективные куло-  
новский и резонансный интегралы кристалла;  $\theta$  — степень покрытия по-  
верхности,  $F_1 < 0$ ,  $F_2 < 0$ ,  $|F_1(\lambda)| \sim e^{-\lambda}$ ,  $|F_2(k_F)|$  имеет максимум в сред-  
ней части валентных зон.

Уже на этой стадии может быть произведено определенное сопоставле-  
ние теории с экспериментом. Так, по величине  $dQ/d\theta$  металлы должны  
располагаться в следующий ряд:

$$\text{Pt} > \text{W} > \text{Ta} > \text{Pd} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Fe}.$$

Для газов соответствующая последовательность, судя по доле диполь-  
ного характера связи, такова:

$$\text{N}_2 > \text{H}_2 > \text{CO} > \text{O}_2.$$

Автор выражает благодарность проф. М. И. Темкину за обсуждение  
результатов.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступило  
18 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. И. Темкин, Сборн. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной  
способности, Изд. АН СССР, 1955, стр. 484. <sup>2</sup> G. F. Koster, Phys. Rev., **89**, 67  
(1953). <sup>3</sup> G. F. Koster, J. C. Slater, Phys. Rev., **95**, 1167 (1954). <sup>4</sup> J. Ко-  
теску, Trans. Farad. Soc., **54**, 1038 (1958). <sup>5</sup> В. И. Ошеров, ДАН, **130**, № 1,  
117 (1960). <sup>6</sup> И. М. Лифшиц, ЖЭТФ, **17**, 1076 (1947).

В. И. АВЕРЬЯНОВ

## О ВЗАИМОСВЯЗИ ЗООГЕОГРАФИЧЕСКИХ ПРОВИНЦИЙ ЦЕНТРАЛЬНОЙ И ВОСТОЧНОЙ ЧАСТЕЙ РУССКОЙ ПЛАТФОРМЫ В ЭЙФЕЛЬСКОЕ ВРЕМЯ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 20 I 1960)

Значительное увеличение буровых работ на территории Урало-Поволжья в последние годы создало условия для более детального изучения девонских отложений, перекрытых здесь мощной толщей более молодых образований (карбон, пермь и т. д.).

Так, к настоящему времени имеются данные, позволяющие говорить о существовании в эйфельское время в пределах Русской платформы по крайней мере двух обособленных бассейнов, связанных между собой на отдельных участках (<sup>4, 5, 8, 9</sup>).

Обособленность этих водоемов подтверждается резким различием фауны разновозрастных, сходных в литолого-фациальном отношении отложений даже незначительно удаленных разрезов. Особенно четко выказанное положение отмечается при анализе фауны остракод, которая обычна в значительных количествах встречается в кернах буровых скважин и поэтому дает наиболее полное представление об особенностях разреза. Так, даже в пределах Татарии резко различается фауна остракод эйфельских отложений в ее восточной и западной частях, что нами отмечалось ранее (<sup>1</sup>).

На востоке Татарии и в смежных районах соседних республик и областей в эйфельских отложениях встречается фауна остракод уральского типа: *Microcheilinella affinis* Pol., *M. notabilis* Pol., *M. larionovae* Pol., *P. pokornyi* Rozhd., *Coeloenella testata* Pol., *Baschkirina memorabilis* Rozhd., *Bairdia navicula* Mart., *B. holoschurmensis* Pol., *B. crebra* Rozhd., *Samarella polenovae* Rozhd., *Altha reversa* Pol. и др.

В последнее время получены данные (<sup>1</sup>), позволяющие расчленить эйфельские отложения в наиболее полных разрезах (Радаевско-Абдулинская впадина) на кальцеоловые и бийские. Они четко разделены либо песчаным пластом, либо небольшой по мощности аргиллитовой пачкой и тогда как бы сливаются в один монолитный пласт известняка («нижний известняк»).

В центральных районах Русской платформы аналогами кальцеоловых и бийских слоев, в соответствии с унифицированной схемой стратиграфии девона, принятой в январе 1959 г. в г. Уфе, считаются морсовский и мосоловский горизонты. Они содержат фауну, совершенно отличную от присущей кальцеоловому и бийскому горизонтам. Так, для морсовского горизонта характерны, по данным Л. Н. Егоровой (<sup>2</sup>), *Aparchites monocornis* L. Eg., *A. polenovae* L. Ag., *Cavellina explicata* L. Eg., *Mennerella crassa* Pol.

В мосоловском горизонте распространены *Eurychilina mirabilis* Pol., *Russia unicastata* Pol., *Evlanella* (?) *scrobiculata* Pol., *Marginia catagrapha* Pol., *M. selebratis* Pol., *Birdsalella latusa* L. Eg., *Voronina voronensis* Pol., *V. remosa* Av. et L. Eg., *V. cornuta* L. Eg. и др.

Различия в составе фауны остракод эйфельских отложений центральных и восточных районов Русской платформы затрудняли их сопоставление. Лишь в последнее время начали появляться факты, проливающие свет на

тот вопрос и свидетельствующие о взаимосвязи эйфельских бассейнов центральной и восточной частей Русской платформы.

Единичные находки фауны остракод центральных районов в комплексе, состоящем из уральских видов, приводятся в работах Е. Н. Поленовой<sup>(6)</sup>, а также П. А. Туманова и А. И. Ляшенко<sup>(7)</sup>.

Богатый смешанный бийско-мосоловский комплекс остракод был обнаружен С. И. Шевцовым в Кировской области<sup>(8)</sup>. Эти находки позволили С. С. Эллерну, С. И. Шевцову и Е. Е. Иванову<sup>(9)</sup> высказать предположение о разобщенности эйфельского бассейна барьером — древней сушей, которая простиралась от северной вершины Татарского свода к Юго-восточному Тиману. Суша эта не была сплошной, и на отдельных участках осуществлялась связь между частями бассейна.

Недостаток фактического материала к настоящему времени не позволяет установить положения и размеров суши и показать участки связи (проливы). Однако имеются данные, позволяющие считать, что она простиралась и южнее очерченной С. С. Эллерном территории, заходя в пределы Куйбышевской и других областей.

Проливы, связывающих бассейны центральной и восточной частей платформы, видимо, было несколько. Один из них, как уже отмечалось выше, выявлен С. И. Шевцовым на Чигиринской площади, где им обнаружен бийско-мосоловский комплекс остракод.

Интересные данные о связи бассейнов получены нами при изучении эйфельских отложений севера Куйбышевской и Оренбургской обл. В известняках органогенно-обломочных, глинистых, темно-серых, интервала 2546—2548 м в скважине № 106 Сосновской площади (Куйбышевская обл.) определены *Bairdiocypris biesenbachi* Krömm., *Aparchites tuimasensis* Rozhd., *Coeloenella bijensis* Rozhd., *Bairdia holoschurmensis* Pol., *B. aff. seideradensis* Krömm., *Evlanella fregis* Pol., *Samarella polenovae* Rozhd., *Althabreversa* Pol. и др.

Фауна остракод, как видно, уральского типа, характерная для бийских отложений Татарии, Башкирии, Куйбышевской и Оренбургской и других областей.

В скважине № 106 Дерюжевской площади, находящейся в 4,5 км от скважины № 106 Сосновской площади, в известняках органогенно-обломочных, темно-серых, неравнонаслоенных (общий интервал 2539—2550 м) встречены следующие остракоды: *Voronina voronensis* Pol., *V. remosa* Av. et L. Eg., *V. cornuta* L. Eg., *Marginia aff. selebratis* Pol., *Cavellina* sp. n., *Samarella* sp. n., *Microcheilinella larionovae* Pol., *M. affinis* Pol., *Bairdia aff. rara* Pol., и др. Комплекс состоит из форм, характерных, с одной стороны, для мосоловских отложений центральных областей, с другой — для бийских отложений Урала и Второго Баку.

Небольшое расстояние между скважинами, расположение двух сравниваемых разрезов в одной структурно-фациальной зоне, создали сходные условия осадконакопления и близкие мощности, и вместе с тем резкое различие в фауне остракод, очевидно, свидетельствуют о том, что практически разноса течениями остракод одного бассейна в другом не происходило и что смешанные комплексы встречаются лишь непосредственно в областях стыка бассейнов, в проливах. Проливы эти не были стабильными: наблюдается миграция, изменение их положения и размеров во времени, что находит свое подтверждение при анализе распределения фауны остракод по разрезу.

Так, в скважине № 35 Красноярской площади (Оренбургская обл.) в известняках сильно глинистых, темно-серых, интервала 2524—2532,5 м обнаружены *Microcheilinella larionovae* Pol., *M. affinis* Pol., *Bairdia navicula* Mart., *B. holoschurmensis* Pol., *Bairdiocypris* sp., *Marginia lobanovensis* Pol., *Coeloenella testata* Pol., *Baschkirina cf. memorabilis* Rozhd., *Healdianella aff. parsonia* Wilson. и др.

По общегеологическим данным и аналогии со скважинами соседних



районов, мы предполагаем кальцеоловый возраст описываемых отложений. Встреченная в них фауна является общей для кальцеолового и бийского горизонтов. Во всяком случае, она имеет, что для нас сейчас более интересно, уральский облик. Вверх по разрезу постепенно во все большем количестве начинают появляться формы, имеющие распространение в центральных областях Русской платформы. Здесь в образцах общего интервала 2491,20—2512,4 м определены *Samarella polenovae* Rozhd., *Evlanella freg. Pol.*, *Healdianella aff. distincta* Pol., *Voronina voronensis* Pol., *V. cornu L. Eg.*, *Bairdiocypris aff. biesenbachi* Krömm., *Microcheilinella cf. affinis* Pol., *Coeloenella cf. bijensis* Rozhd., *Lucasella diocornis* Rozhd. и др.

Таким образом, изучение фауны остракод эйфельских отложений показывает, что разобщенные сушей зоогеографические провинции центральной и восточной частей Русской платформы соединялись на отдельных участках проливами, положение которых не было стабильным, а изменялось во времени и пространстве. Эйфельская трансгрессия, начавшаяся на большей части Русской платформы девонский этап осадконакопления, постепенно нарастала. Если еще в морсовско-кальцеоловое время бассейны восточной и центральной частей платформы были почти разобщены, то в бийскомосоловское время уже осуществлялась связь, видимо, по довольно многочисленным проливам.

Анализ фактического материала по распределению фауны дает основание полагать, что течениями не разносились на большое расстояние даже остракоды и что смешанные комплексы обеих зоогеографических провинций встречаются на ограниченных участках только в проливах или, может быть, частично в непосредственно причлененной к ним зоне бассейна.

Расширение девонской трансгрессии привело к слиянию бассейнов центральной и восточной частей Русской платформы в один морской водоем уже в живетское время. Это доказывается общностью фауны одновозрастных горизонтов живетского яруса центральных областей и востока Русской платформы.

Геологический институт  
Казанского филиала Академии наук СССР

Поступило  
19 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Аверьянов, ДАН, 128, № 2, 352 (1959). <sup>2</sup> Л. Н. Егорова, ДАН, 94, № 3, 537 (1954). <sup>3</sup> А. И. Ляшенко, Атлас брахиопод и стратиграфия девонской Русской платформы, М., 1959. <sup>4</sup> Д. В. Наливкин, Тр. I сесс. Всесоюз. палеонтолог. общ., 1957. <sup>5</sup> Д. В. Наливкин, Геологическая история Урала, Свердловск, 1943. <sup>6</sup> Е. Н. Поленова, Тр. ВНИГРИ, в. 87 (1955). <sup>7</sup> В. А. Туманов, А. И. Ляшенко, ДАН, 113, № 6, 1338 (1957). <sup>8</sup> С. И. Шевцов, ДАН, 122, № 3, 469 (1958). <sup>9</sup> С. С. Эллерн, С. И. Шевцов, Е. Е. Иванов, Уч. зап. Казанск. гос. унив., 119, кн. 2, 131 (1959).

В. С. ЖУРАВЛЕВ и В. И. САМОДУРОВ

**ПРОЯВЛЕНИЯ ВТОРИЧНОЙ СОЛЯНОЙ ТЕКТониКИ  
НА ОТКРЫТЫХ КУПОЛАХ ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ  
ПРИКАСПИЙСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ**

(Представлено академиком А. Л. Яниным 13 I 1960)

Известные в настоящее время открытые соляные купола Прикаспийской синеклизы по размерам и морфологии разделяются на две группы занимающие вполне определенное пространственное и структурное положение. В западной, большей по площади, части синеклизы, в пределах области интенсивного верхнеплиоценово-четвертичного прогибания, распространены обширные соляные купола, либо открытые, либо с солью, залегающей непосредственно под четвертичными отложениями (бакинскими или хвалынскими), либо с соляными массивами, трансгрессивно перекрытыми отложениями акчагыла. Напротив, в восточной части синеклизы открытые соляные купола невелики по размерам и обычно приурочены к периферии кунгурского соленосного бассейна, где подсолевое ложе приближено к поверхности и первичная мощность гидрохимических осадков кунгура была небольшой (рис. 1).

Сравнительный анализ данных детальных геологических и геофизических исследований показывает, что в процессе формирования небольших соляных штоков восточной части Прикаспийской синеклизы ведущую роль играла вторичная соляная тектоника. Ее проявления с очевидностью устанавливаются на тех открытых соляных куполах, для которых имеются данные о строении их периферических участков, в частности на куполах Карачунгул и Замятина.

Купол Карачунгул, на котором в 1889 г. был получен первый в Прикаспийской синеклизе нефтяной фонтан, долгое время рассматривался как типичная диапировая структура. Детали его тектоники были выявлены только после проведения в 1948 г. крупномасштабной геологической съемки (1). Оказалось, что этот открытый купол является двукрылой структурой (рис. 2 А). Узкий грабен северо-западного простираения разделяет его на два крыла: северо-восточное, опущенное, и юго-западное, приподнятое, причем близ сводовой части последнего, по северо-западному берегу карстового соленого озера Карачунгул и на его островах обнажаются гипсы кунгура. Эти гипсы прослеживаются в кровле соляного массива, площадь которого в сечении близ поверхности не превышает 2 км<sup>2</sup>. Северо-восточный и юго-западный склоны соляного массива очень крутые (до 60—80°), но на глубине 1200—1300 м резко выгораживают. Углы наклона северо-западного и юго-восточного склонов соляного массива более пологие (до 45°). На гипсах кунгура в наиболее приподнятой части юго-западного крыла купола залегают красные слои верхней перми и триаса, отложения средней юры и неокома. Наиболее приподнятая часть юго-западного крыла отделена от его погруженной части системой оконтуривающих сбросов с углами падения плоскостей сбрасывателей до 60—65°, а с северо-востока ограничена сбросом грабена с углами падения плоскости сбрасывателя до 60° и амплитудой не менее 1200 м. От наиболее приподнятой части юго-западного крыла радиаль-

но расходятся крутые поперечные сбросы, разделяющие его периферию на ряд блоков. Последние, в свою очередь, местами осложнены продольными (оконтуривающими) сбросами. Характерно, что углы падения в отложениях средней юры и неокома наиболее приподнятой части юго-западного крыла достигают  $20-25^\circ$ , в то время как в отложениях верхнего мела на периферии этого крыла они не превышают  $4-7^\circ$ .

Наиболее приподнятая часть северо-восточного, опущенного, крыла этого купола сложена мергелями кампана, погружающимися к северо-вос-

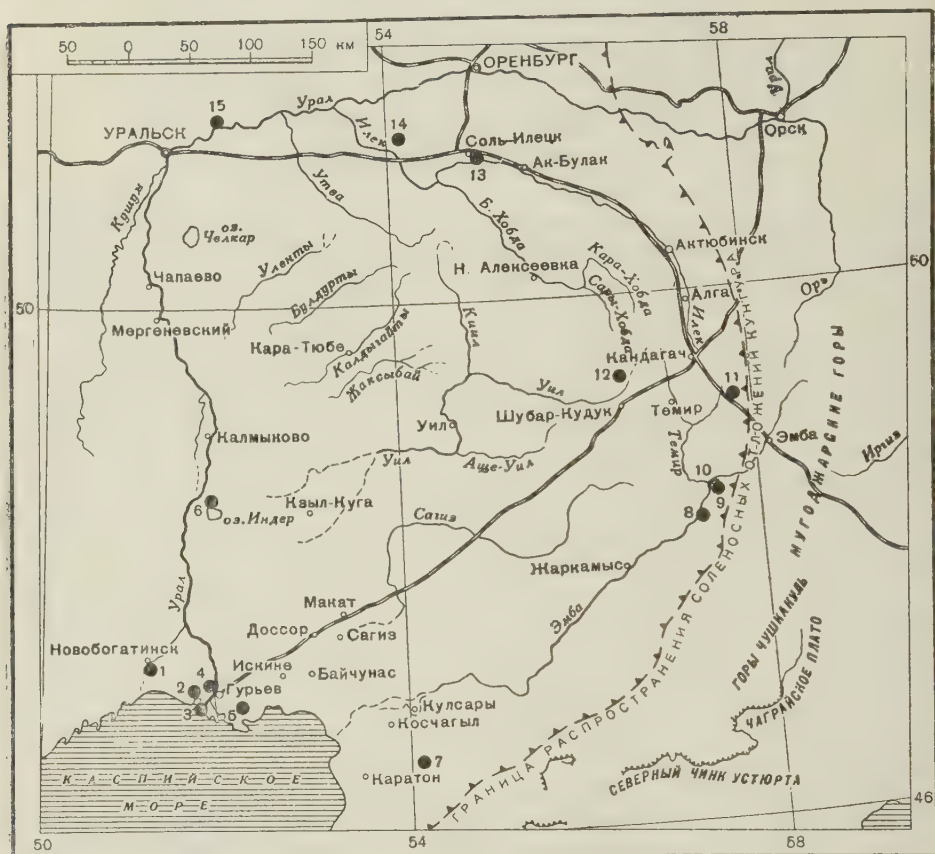


Рис. 1. Схема расположения открытых соляных куполов в восточной части Прикаспийской синеклизы. 1 — Новобогатинск; 2 — Кусанбай; 3 — Каменный; 4 — Черная Речка; 5 — Станция № 2; 6 — Индер; 7 — Карачунгул; 8 — Кумызтубе; 9 — Замятина; 10 — Саркрамабас; 11 — Джилансайд; 12 — Ащебулак; 13 — Соль-Илецк; 14 — Линевский; 15 — Январцевский

току под породы маастрихта и палеогена. Углы падения меловых пород не превышают  $10-12^\circ$ ; в породах юры и пермотриаса, они уменьшаются до  $5-6^\circ$ , а на периферии крыла, в породах палеогена уменьшаются до  $3-6^\circ$ . С юго-запада северо-восточное крыло ограничено сбросом грабена, амплитуда которого в наиболее приподнятой части крыла не превышает 120 м, а плоскость сбрасывателя наклонена под углами до  $50-55^\circ$ .

Грабен, разделяющий купол на два крыла, осложнен системой радиальных сбросов и на периферии выполнен отложениями палеогена. По мере приближения к центральной части купола последние сменяются породами верхнего мела, а ширина грабена постепенно уменьшается и против сводовых частей крыльев купола не превышает 200 м. Сейсморазведка показала, что в районе Карачунгула глубина подсолевого ложа достигает 4900 м. Крылья

основного соляного массива купола Карачунгул прослеживается на глубинах порядка 1700 м. Отсюда следует, что соляной массив, осложняющий строение юго-западного крыла купола, образовался в результате пласти-

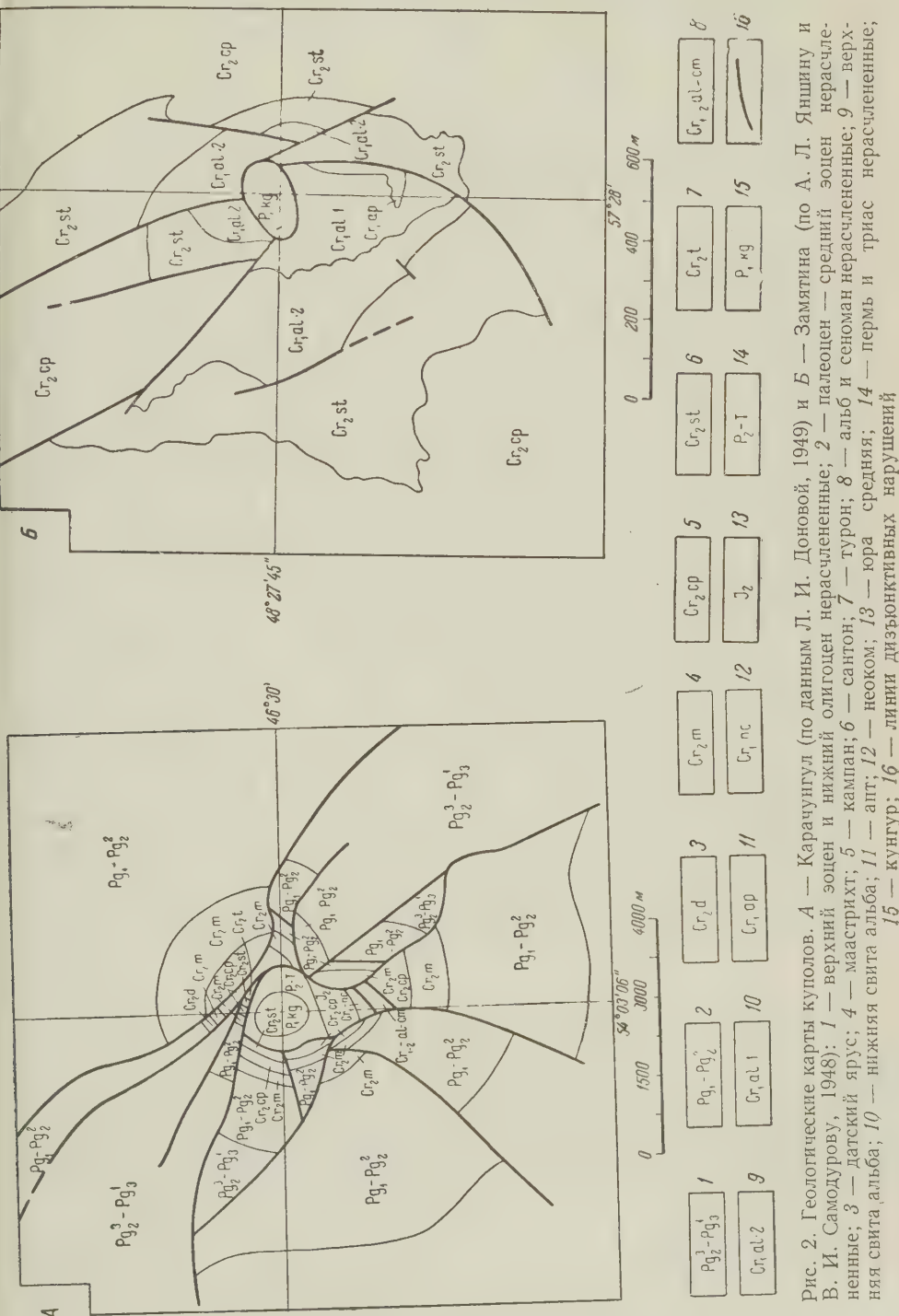


Рис. 2. Геологические карты куполов. А — Карачунгул (по данным Л. И. Доновой, 1949) и Б — Замятина (по А. Л. Яншину и В. И. Самодурову, 1948): 1 — верхний эоцен и нижний олигоцен нерасчлененные; 2 — палеоцен — средний эоцен нерасчлененные; 3 — датский ярус; 4 — маастрихт; 5 — кампан; 6 — сантон; 7 — турон; 8 — альб и сеноман нерасчлененные; 9 — верхняя свита альба; 10 — нижняя свита альба; 11 — апт; 12 — неокм; 13 — юра средняя; 14 — пермь и триас нерасчлененные; 15 — кунгур; 16 — линии дизъюнктивных нарушений

ческого перераспределения соли и представляет собой соляной шип с амплитудой подъема до 1700 м, развившийся на фоне значительно большего по площади соляного массива.



Куполу Карачунгул по морфологии подобен купол Замятина, значительно уступающий ему по размерам (рис. 2Б). Он расположен в 3,5 км от устья балки Саркрама, открывающейся в р. Эмбу ниже впадения в нее р. Темир. Выходы гипсов кунгура на небольшом холме по правобережью этой балки были обнаружены еще в 1913 г. одним из первых исследователей Прикаспийских степей, А. Н. Замятиным<sup>(2)</sup>, в честь которого этот купол и получил свое название<sup>(3)</sup>. Выход гипсов по балке Саркрама в плане представляет овал с осями 100 и 200 м. В юго-восточной части его на сильно дислоцированных крупнокристаллических гипсах залегают светло-серые кавернозные известняки (до 5—7 м) и серые глины (до 20 м). Такие же серые глины залегают над гипсами в соседнем открытом куполе Саркрамабас на левобережье р. Эмбы, а севернее вскрыты скважинами в кровле кунгура на куполе Мортук. Ядро купола Замятина отделено от его периферической части кольцевым оконтуривающим сбросом, от которого отходят радиальные сбросы, разделяющие купол на систему блоков. Приподнятыми из них являются юго-западный и северо-восточный, опущенными — северо-западный и юго-восточный, как бы образующие два грабена, клинообразно сходящихся к гипсовому ядру. В наиболее приподнятой части юго-западного блока, близ радиального сброса, разделяющего юго-западный и юго-восточный блоки купола, обнажаются круто наклоненные на запад глины апта, сменяющиеся по падению песками и глинами нижнег и среднего альба. Последние приведены в тектонический контакт с породами кунгура и в 150 м от гипсового холма падают от него под углами до 35—40°. Примыкающая к гипсовому ядру купола наиболее приподнятая часть его северо-восточного блока сложена песками верхнего альба. Они же обнажаются в наиболее приподнятой части северо-западного, еще более погруженного, блока купола. Характерно, что отложения кампана и сантона, слагающие северо-западный и юго-восточный блоки купола, залегают в них значительно ниже, чем на окружающих купол пространствах. Следовательно, здесь имело место не только относительное опускание этих блоков в результате отставания от более энергично поднимавшихся соседних блоков, но и их активное опускание, по всей вероятности обусловленное оттоком соли к соляному шипу, осложняющему также залегающий соляной массив купола.

Таким образом, «штоки» открытых куполов Замятина и Карачунгул связаны не с соляными массивами в целом, а фиксируют положение осложняющих их соленых шипов. По типу строения эти купола подобны детально изученному куполу Джефферсон-Айленд<sup>(4)</sup> — северному из цепочки соляных куполов Южной Луизианы, но существенно отличаются от него по вероятной высоте соляных шипов, осложняющих их поднятые крылья.

Анализ имеющихся геологических данных по открытым куполам восточной части Прикаспийской синеклизы показывает, что их очертания на геологической карте зависят от глубины эрозионного среза и от амплитуды подъема соляных шипов. При сравнительно неглубоком эрозионном срезе (например, на куполе Замятина) на поверхности прослеживается нечетко дифференцированный купол, осложненный входящими клинообразными грабенами. Более четкое двукрылое строение купола Карачунгул, вероятно, связано с гораздо большей амплитудой подъема соляного шипа.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
25 XI 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. С. Днепров, Тр. ВНИГРИ, в. 138 (1959). <sup>2</sup> А. Н. Замятин, Тр. Комисс. Московск. с.-х. инст. по исслед. фосфоритов, сер. 1, 6 (1914). <sup>3</sup> Отчет о состоянии и деятельности Нефт. геол.-разв. инст. за 1930 г., М.—Л., 1931. <sup>4</sup> L. O'Donnell, Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol., № 11 (1935).

И. Н. КРЫЛОВ

## О РАЗВИТИИ СТОЛБЧАТЫХ ВЕТВЯЩИХСЯ СТРОМАТОЛИТОВ В РИФЕЕ ЮЖНОГО УРАЛА

(Представлено академиком Н. С. Шатским 25 I 1960)

Основной трудностью при использовании строматолитов для стратиграфии позднедокембрийских (рифейских) и палеозойских отложений является то обстоятельство, что до сих пор не установлен характер изменения построек строматолитов во времени. Без этого сходство или различие строматолитов из разных мест могло быть объяснено хотя бы фациальными особенностями водоемов, в которых возникли эти образования.

В 1956—1957 гг. были собраны строматолиты из трех основных серий уральского рифея — бурзянской, юрматинской и каратавской (в терригенной ашинской свите строматолитов нет), и было установлено отличие строматолитовых комплексов для каждой из этих серий <sup>(2)</sup>.

В 1959 г. была сделана попытка проследить изменение основных признаков внутри одной морфологической группы — столбчатых ветвящихся строматолитов, которые встречаются во всех трех сериях, хотя и занимают в них различное по значимости положение. В бурзянской серии (саткинская свита) они встречаются довольно редко, здесь преобладают бесстеночные слоистые формы, конофитоны и крупные караваеподобные коллении. В юрматинской серии (авзянская свита) столбчатые ветвящиеся строматолиты встречаются чаще вместе с конофитонами и другими формами строматолитов. И, наконец, в каратавской серии (катавская и миньярская свиты) столбчатые ветвящиеся формы преобладают и встречаются повсеместно.

Собранные по всей площади Южного Урала образцы были изучены с применением методики точного восстановления объемной формы построек с помощью большого количества параллельных распилов <sup>(3)</sup>. При этом были установлены некоторые закономерности строения этих форм. Ниже дается краткая характеристика столбчатых ветвящихся строматолитов из разных серий.

### Бурзянская серия. Саткинская свита (рис. 1А, а; 1Б, а)

Столбики, расположенные вертикально, в редких случаях наклонно в пласте и образованные ровными выпуклыми микрослоями толщиной от 0,5 до 2,5 мм. Толщина столбиков изменяется от 20—30 см в нижней части постройки до 1—2 см в верхней части, высота достигает 1,5 м. Поперечное сечение столбиков овальное или эллипсовидное, реже округлое. Слои, образующие столбик, куполовидно изогнуты с отношением высоты купола к его диаметру от 1 : 5 в широких столбиках до 1 : 1 и даже 1 : 0,5 в узких. В последнем случае слоистость несколько напоминает конофитоновую, но отличается от нее отсутствием острого угла в вершине купола. Боковое ограничение столбика от вмещающей породы нечеткое. Слои, изгибаясь книзу и утоняясь к краю столбика, не всегда облекают его, а образуют как бы карниз, свисающий с края столбика по всему его периметру. Этим и объясняется поперечноребристая объемная форма этих столбиков.

Рост колонии начинается с возникновения очень широкого (до 20—30 см столбика, который выше распадается на менее широкие, а те, в свою очередь, на еще более узкие столбики.

Строматолиты этого типа В. П. Маслов <sup>(1)</sup> определял как *Collenia buriatica* var. *kusiensis* Maslov и *C. buriatica* var. *grande* Masl., не давая их подробного описания. Однако описанные выше вполне определенные признаки дают основание для выделения этих строматолитов в самостоятельную форму *Collenia kusiensis* Maslov.

#### Ю р м а т и н с к а я с е р и я. А в з я н с к а я с в и т а (рис. 1 А, б; 1Б, б)

Столбики, расположенные наклонно или вертикально в пласте, образованные наслаивающимися один над другим ровными микрослоями толщиной от 0,5 до 2,5 мм. Столбики имеют в нижней части диаметр 0,7—1,5 см, резко расширяются в центральной части до 2,5—5 см и сужаются в верхней части. Высота каждого такого столбика, напоминающего клубень картофеля, колеблется от 7—8 до 10—15 см, а суммарная высота постройки достигает 1—1,5 м. Поперечное сечение овальное, реже округлое. Микрослои куполовидно изогнуты с соотношением высоты купола к его диаметру от 1 : 1 до 1 : 4. Приближаясь к краю столбика, слои утоняются, изгибаются книзу и обычно облекают столбик, но иногда этого облекания не происходит и образуется как бы козырек, свисающий с края столбика. В отличие от саткинских форм, здесь не образуется карниза, опоясывающего столбик, а возникает выступ с одной стороны его. Это и определяет неровную, бугристую поверхность столбиков.

При ветвлении от первоначального столбика отделяется узкая перемычка диаметром 0,7—1,5 см, которая быстро расширяется кверху, переходя в клубневидный столбик. Этот пережим в основании столбика очень характерен, он послужил основным признаком при выделении этих строматолитов В. П. Масловым <sup>(5)</sup> в форму *Collenia baicalica* Maslov.

#### К а р а т а в с к а я с е р и я. К а т а в с к а я и м и н ь я р с к а я с в и т ы

Среди столбчатых ветвящихся строматолитов каратавской серии можно выделить три основных типа, которые можно сравнивать с *Collenia buriatica* Maslov, *Gymnosolen Steinmann* и *Collenia ferrata* Grout and Broderick.

Т и п I (рис. 1 А, в; 1Б, в). Субцилиндрические, слабо изогнутые формы, расположенные в пласте вертикально или наклонно и образованные ровными выпуклыми наслаивающимися один над другим микрослоями толщиной от долей миллиметра до 1—2 мм. Толщина столбиков колеблется от 1—2 до 7—8 см, с преобладанием столбиков диаметром 3—4 см. Высота их достигает нескольких десятков сантиметров. Поперечное сечение столбика округлое или овальное, реже оно имеет форму многоугольника со скругленными углами. Слои куполовидно изогнуты с соотношением высоты купола к его диаметру от 1 : 3 до 3 : 4. Ограничение от вмещающей породы четкое — слои утоняются, изгибаются книзу и облекают столбик тонкой пленочкой, без каких-либо карнизов или выступов. Боковая поверхность столбика гладкая.

При ветвлении столбик увеличивается в диаметре и разделяется на два, реже на три новых столбика, несколько меньшего диаметра, чем первоначальный.

Эти строматолиты известны в литературе как формы *Collenia buriatica* Maslov.

Т и п II (рис. 1 А, г; 1Б, г). Субцилиндрические столбики, обычно сильно изогнутые, расположенные в пласте вертикально или наклонно, образованные ровными выпуклыми микрослоями толщиной от 0,1 до 1—1,5 мм. Толщина столбика непостоянная, наблюдаются раздувы и пережимы, так что диаметр одного и того же столбика может меняться от 0,5 до 3—5 см



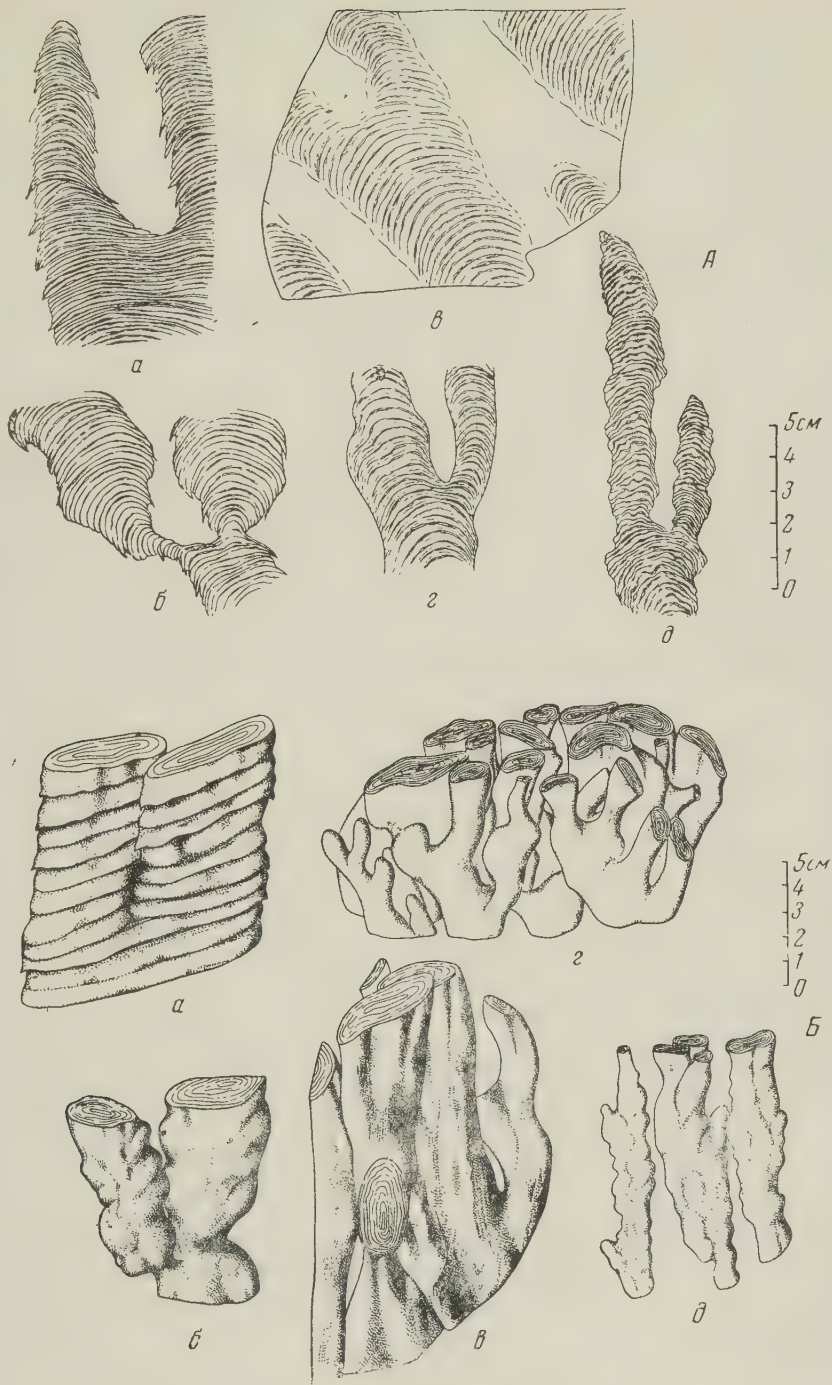


Рис. 1. Характер слоистости и бокового ограничения столбиков (А) и форма столбиков (Б) строматолитов из рифейских отложений Урала. а — *Collenia kusiensis* Maslov, саткинская свита; б — *Collenia baicalica* Maslov, авзянская свита; в — *Collenia buriatica* Maslov, миньярская свита; г — д — верхний горизонт катавской свиты: г — *Gymnosolen* Steinmann, д — *Collenia ferrata* (?) Grout and Broderick



и более. Высота до нескольких десятков сантиметров. Поперечное сечение округлое, овальное или угловатое. Слои куполовидно изогнуты с соотношением высоты купола к его диаметру от 1 : 1 до 1 : 4. Боковая поверхность столбика гладкая, без каких-либо карнизов или козырьков, слои плотно облекают столбик.

При ветвлении столбик испытывает резкий раздув и разделяется на два или несколько новых столбиков, несколько меньшего диаметра, чем первоначальный. От описанных выше форм *Collenia buriatica* Maslov эти строматолиты отличаются изогнутостью столбиков и резкой изменчивостью их диаметра. Они несколько напоминают формы, описанные Г. Штейнманном как *Gymnosolen* <sup>(8)</sup>.

Тип III (рис. 1А, д; 1Б, д). Столбики, расположенные вертикально в пласте и образованные неравномерными по толщине, узловатыми волнистыми выпуклыми микрослоями толщиной от 0,1 до 2 мм. Толщина столбика колеблется от 0,5 до 3 см с преобладанием форм диаметром 0,75–1,5 см. Поперечное сечение имеет форму многоугольника или сложной зубчатой фигуры. Боковая поверхность четкая, но неровная. Слои плотно облекают столбик, без каких-либо карнизов или козырьков, но вследствие неравномерной толщины и узловатости этих слоев боковая поверхность столбика имеет бугорчатый, узловатый облик.

Столбик ветвится на два, реже на три новых более тонких столбика.

Строматолиты этого типа несколько напоминают *Collenia ferratensis* Grout and Broderick <sup>(7)</sup>.

Сравнение описанных форм позволяет говорить об определенной направленной изменчивости некоторых их признаков. К этим признакам следует отнести:

1) характер ветвления — от простого деления широкого столбика на более мелкие (саткинская свита) до сложного ветвления строматолитов каратавской серии;

2) характер бокового контакта столбика с вмещающей породой — от форм с неполным облеканием столбика слоями в саткинской и авзянской свитах до форм с отчетливым облеканием в каратавской серии;

3) характер слоистости — появление в миньярской свите строматолитов с неровной узловатой, как бы «дрожащей» слоистостью; эти формы можно считать переходными к палеозойским строматолитам типа *Collenia osculipaisa* Maslov, *Collenia umbella* Maslov <sup>(6)</sup>.

В недалеком будущем, очевидно, можно будет ставить вопрос о разделении огромной группы *Collenia* на несколько менее крупных групп. В. П. Маслов предлагал, например, выделить все столбчатые строматолиты в группу *Collenia columnaris*; Е. М. Люткевич <sup>(4)</sup> — восстановить характерный «род» *Gymnosolen*. Однако до детального изучения всех собранных материалов и точного установления связи этих форм с палеозойскими строматолитами давать рекомендации для окончательного решения вопроса вряд ли целесообразно.

Полученные данные позволяют еще раз отметить, что использование строматолитов для стратиграфии представляется весьма многообещающим, а сами эти образования заслуживают самого тщательного изучения.

Геологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
18 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. И. Гарань, О возрасте и условиях образования древних свит западного склона Ю. Урала, М.—Л., 1946. <sup>2</sup> И. Н. Крылов, ДАН, 126, № 6 (1959). <sup>3</sup> И. Н. Крылов, ДАН, 127, № 4 (1959). <sup>4</sup> Е. М. Люткевич, Тр. ВНИГРИ, спец. сер. в. 4 (1953). <sup>5</sup> В. П. Маслов, Проблемы палеонтологии, 2—3 (1937). <sup>6</sup> В. П. Маслов, Проблемы палеонтологии, 5 (1937). <sup>7</sup> F. F. Grout, T. M. Broderick, Am. J. Sci., 48, № 297 (1919). <sup>8</sup> G. Steinmann, Fennia, 31, № 4 (1911).

В. Г. ЛЕБЕДЕВ

## ОСНОВНЫЕ МОРФОСТРУКТУРЫ ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ АЗИАТСКОГО КОНТИНЕНТА

(Представлено академиком И. П. Герасимовым 29 XII 1959)

Вопросы формирования наиболее крупных элементов рельефа Земли, входящие на грани геоморфологии и геотектоники, в настоящее время привлекают многих исследователей. Для анализа этих вопросов широко применяется метод выделения морфоструктур как крупных, но целостных географических и тектонических образований (<sup>3, 5, 8</sup>).

С этой точки зрения мы рассмотрим центральную часть Азиатского континента, под которой понимается южная часть Сибири, Средняя и Центральная Азия, Советский Дальний Восток, территория Китая и северная часть Иранского Ирана. Именно здесь, на последних этапах геотектонического развития этого континента, имели место весьма важные тектонические явления, резко отразившиеся на строении современного рельефа — процесс «активизации» отдельных участков альпийской платформы и интенсивные неотектонические движения. При этой новой форме тектонического развития земной коры, в связи с дроблением жестких платформенных участков с интенифицированной поверхностью на блоки и резкой дифференциацией вертикальных движений, было создано несколько зон глыбовых гор с многочисленными небольшими внутренними межгорными впадинами. В работе (<sup>4</sup>) мы показали, что процесс активизации не только привел к созданию гор Южной Сибири, но и отразился на рельефе южной половины аккумулятивной Западно-Сибирской низменности.

Необходимо напомнить, что представление о полном соответствии гор равнин геосинклинальным областям и платформам уже не отвечает современным данным, и поэтому при рассмотрении вопросов взаимосвязи рельефа и тектонического строения земной коры следует учитывать предшествующую историю развития ее состояния, а также необратимость процесса ее развития (<sup>6</sup>).

В пределах центральной части Азиатского континента можно выделить несколько групп областей, рельеф которых отражает главные этапы тектонического развития этого участка земной коры. Территориально они совпадают с основными структурными единицами.

1. Области с денудационным рельефом предельных равнин и остаточных горных массивов на складчатых докембрийских и палеозойских структурах — Урал, Северный Казахстан, северная часть Монголии и Восточное Забайкалье, область Бэйшаня и пустыни Алашань. Сюда же относятся плоскогорья Средней Сибири и полуострова Декан со сравнительно молодыми базальтовыми покровами. Формирование рельефа этих областей произошло в платформенных условиях при малой тектонической подвижности, что отражается в равнинности и сглаженности форм.

2. Области с равнинным денудационно-аккумулятивным рельефом крупных впадин, плато и плоскогорий, сложенных мезозойскими и частично палеозойскими слабо дислоцированными осадочными толщами, перекрывающими жесткие массивы, — Джунгарская, Таримская, Цайдамская и

Сычуанская впадины, Ордос и Лёссовое плато, высокое тибетское плоскогорье Чангтан. Независимо от различного высотного положения и соотношения с соседними орографическими элементами, рельеф этих областей относится к одной группе в связи с одинаковой историей геотектонического развития и сходной морфологией. Ее характерной чертой является равнинность. В некоторых случаях наблюдается значительная расчлененность, обусловленная деятельностью современных экзогенных агентов (рек, ледников и ветра). Рельеф этих областей формировался при слабых тектонических движениях с преобладающей тенденцией к опусканию, и лишь на последнем этапе, в процессе неотектонических движений, они были втянуты в общее поднятие.

3. Области с равнинным аккумулятивным рельефом обширных тектонических впадин, начавших развиваться на платформах с начала мезозоя, выполненных мощной толщей мезозойских и главным образом кайнозойских рыхлых отложений, не претерпевших метаморфизма и очень слабо дислоцированных. К ним относятся Западно-Сибирская, Туранская, Восточно-Китайская и Индо-Гангская низменности. Две последние главные разрывные получили в конце третичного и начале четвертичного времени.

4. Области глыбовых гор и межгорных впадин, образовавшихся в неогене и четвертичном периоде, при активизации некоторых частей альпийской платформы. Поверхности гор несут на себе явные признаки древних этапов выравнивания, протекавших в нормальных платформенных условиях. Позже, когда эти условия изменились и пенепленизированные участки жесткой платформы были раздроблены и отдельные блоки приподняты или опущены, резко выросла роль экзогенных агентов, которые расчленили в той или иной степени приподнятые блоки и заполнили рыхлыми отложениями образовавшиеся межгорные впадины. Несмотря на то, что рельеф этих областей резко расчленен как тектоникой, так и экзогенными факторами, ее основной чертой следует считать равнинность, как особенность более древнюю, чем новейшее расчленение. В эту группу входят горные области Южной Сибири, Дальнего Востока, Центральной и Средней Азии и Северного Китая. Наиболее ярко выражен процесс активации в мощной зоне, простирающейся от Памиро-Алая до Забайкалья к верховьям р. Олекмы. Втянутая зона меньшего размера располагается в Северном Китае от Циньли до Хингана, огибая с обеих сторон плиту Ордос.

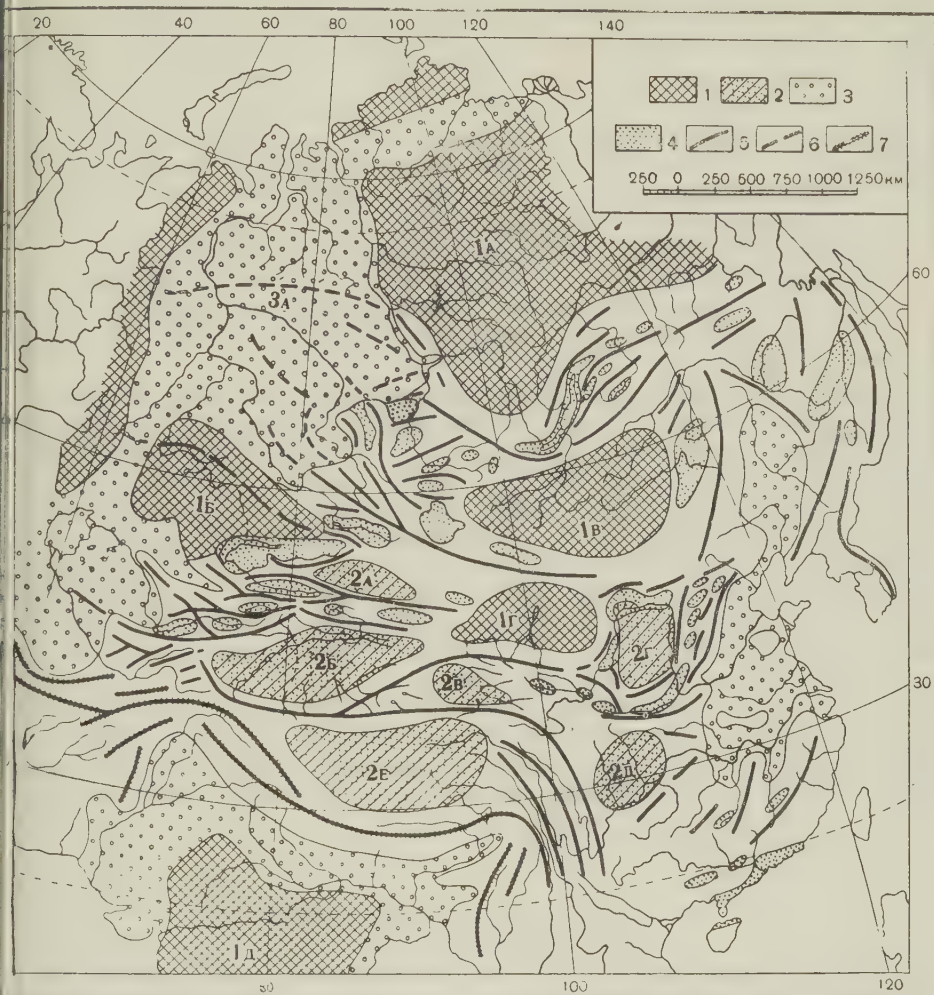
5. Области горных систем, образовавшихся в процессе альпийского складкообразовательных движений и последующих мощных вертикальных неотектонических поднятий. Сюда относятся Гималаи, Каракорум, Гиндукуш, Паропамиз и др. В их рельефе преобладают резкие альпийские эрозионно-гляциальные формы с огромными абсолютными высотами. Характерно, что следы древней пенепленизации здесь почти полностью отсутствуют, и первичный горный рельеф этих систем является геологически самым молодым на территории всей Азии.

Итак, в особенностях рельефа центральной части Азии в той или иной степени отразились все основные этапы геотектонического развития. Равнинность, которая характеризует огромные пространства рассматриваемой территории и присуща не только гипсометрически пониженным участкам, но и горным районам, начала закладываться в весьма отдаленное время — в период пенепленизации в верхнем протерозое докембрийской платформ: Сибирской, Китайской и Индийской. Естественно, не следует считать, что современная поверхность денудационных равнин этих областей имеет протерозойский возраст. Это надо понимать в том смысле, что условия развития равнинности рельефа заложились еще в протерозое и продолжают оказывать влияние по настоящее время.

При последующем увеличении территории жестких платформ во время новых эпох складкообразования денудационные равнины постепенно захватывают все большие пространства и достигают максимальных размеров в конце палеозоя — начале мезозоя, после герцинского тектогенеза. В м



ное наступает новый важнейший этап в развитии участка земной коры, разрабатывающего ныне Азиатский континент. В пределах обширных платформ,



ис. 1. Схема основных морфоструктур центральной части Азиатского континента.

— области с денудационным рельефом предельных равнин и остаточных горных массивов на складчатых докембрийских и палеозойских структурах: 1А — Средне-Сибирское плоскогорье; 1Б — Северный Казахстан; 1В — Северная Монголия; 1Г — область Бэйшаня и пустыни Алашань; 1Д — полуостров Декан.

— области с равнинным денудационно-аккумулятивным рельефом крупных впадин, плато и плоскогорий, сложенных мезокайнозойскими отложениями на древних жестких массивах: 2А — Джунгарская впадина; 2Б — Таримская впадина; 2В — Цайдамская впадина; 2Г — Ордос и Лессовое плато; 2Д — Сычуанская впадина; 2Е — Чангтан.

— области с равнинным аккумулятивным рельефом обширных тектонических впадин, сложившихся в начале мезозоя и в кайнозое: 3А — Западно-Сибирская низменность; 3Б — Туранская низменность; 3В — Восточно-Китайская низменность; 3Г — Индо-Гангская низменность.

и 5 — области глыбовых гор и межгорных впадин, образовавшихся в результате активных блоковых движений в мезозое и кайнозое; 4 — межгорные тектонические впадины с аккумулятивным равнинным рельефом; 5 — оси основных хребтов глыбовых гор. 6 — оси подземных хребтов в рельефе нижнего яруса плит.

— горные системы, претерпевшие альпийскую складчатость и неотектоническое поднятие

особенно в южной и западной частях Сибирской и почти по всей Китайской, называется особое явление, названное В. В. Белоусовым <sup>(2)</sup> тектонической дифференциацией. Оно состояло в расчленении платформ на многие участки



ки поднятия и опускания по разрывам. Наиболее сильно эта дифференция проявилась в районах каледонской и герцинской складчатости, где выразилась в развитии чрезвычайно контрастных и значительных по меркам поднятий и впадин (Урал, Западно-Сибирская низменность, южная часть Китайской платформы и т. п.). Умеренная тектоническая дифференциация наблюдается в пределах наиболее древних массивов, части которых были преобразованы в блоковые хребты с соответствующими покровными складками молодого осадочного покрова, как, например, в зоне Иньшань Тайханшаня и Люляншаня, обрамляющих Ордосский массив. Этот процесс, как мы считаем, возможно, является началом того явления, которое в эпоху неотектонических движений проявилось в виде активизации еще более обширных частей альпийской платформы.

Таким образом, следующим важнейшим этапом геотектонического развития рассматриваемой территории, оказавшим решающее влияние на окончательное формирование ее современного рельефа, является эпоха неотектонических движений, начавшихся в плиоцене.

Следует отметить, что предшествовавший альпийский тектогенез оказал большого влияния на формирование современного рельефа Азии, так как имел локальное распространение, и настоящие складкообразовательные движения в осадочном покрове имели место лишь в узкой полосе между обширной Северо-Азиатской альпийской платформой и южными массивами. Орографически же эти складчатые области оформились в последующих вертикальных неотектонических движениях. Последние центральной части Азии проявились весьма интенсивно в виде значительных поднятий и опусканий, усилив прежде всего контрастность рельефа в тех зонах, где имели место блоковые движения в мезозое, и затем значительно расширили их по площади.

Итак, все наиболее крупные элементы рельефа центральной части Азиатского континента — равнины (аккумулятивные или денудационные), плоскогорья и горные сооружения любых размеров — образовались при ведущей, даже резко преобладающей роли тектонических процессов.

Черновицкий государственный  
университет

Поступило  
25 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. В. Белоусов, Основные вопросы геотектоники, М., 1954. <sup>2</sup> В. В. Белоусов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 8 (1956). <sup>3</sup> И. П. Герасимов, Пробл. физ. геогр., 12 (1946); Вопросы географии, сборн. 1, 1946. <sup>4</sup> В. Г. Лебедев, Изв. АН СССР, сер. геогр., № 2 (1959); Научн. докл. высш. школы, Геол.-геогр. науки, М., (1959). <sup>5</sup> Ю. А. Мещеряков, Изв. АН СССР, сер. геогр., № 4 (1957). <sup>6</sup> Н. Н. Николаев, Вопросы географии, сборн. 39, 1956. <sup>7</sup> В. М. Синицин, Сборн. Вопросы геологии Азии, 2, 1955. <sup>8</sup> В. Е. Хаин, Е. Е. Милановский, Бюл. Моск. общ. исп. природы, отд. геол., 31, в. 3, 4 (1956).

В. К. МАНЬКОВСКИЙ и А. Ф. ТАЩИЛОВ

**О ВЗАИМООТНОШЕНИЯХ МЕЖДУ АРХЕЙСКИМИ  
И ПРОТЕРОЗОЙСКИМИ ОБРАЗОВАНИЯМИ В ЮЖНОЙ  
ЧАСТИ ВОСТОЧНОГО САЯНА**

(Представлено академиком Н. С. Шатским 9 I 1960)

Докембрийские образования составляют существенную часть территории Восточного Саяна. При расчленении этих образований исследователям приходится сталкиваться со значительными трудностями, так как не все толщи и свиты архея и протерозоя выделяются с достаточной достоверностью. Основные критерии для их выделения — наличие несогласных залегающих, литологические особенности и другие признаки — во многих случаях сгущаются из-за высокой степени регионального и контактового метаморфизма, а также из-за сложной тектоники региона. Нередко приходится руководствоваться различием в интенсивности метаморфизма, наличием или отсутствием среди докембрийских образований массивов тех или иных интрузивных комплексов, структурными особенностями и другими косвенными признаками.

Взаимоотношения архейских и нижнепротерозойских образований на территории Восточного Саяна были неясными, так как нигде не был отмечен нормальный (не тектонический) контакт между ними.

В 1958 г. авторами в составе восточно-саянской группы партий ВСЕГЕИ проводилось изучение стратиграфии докембрия в районе Тункинских Гольцов и бассейна р. Китоля.

В изученном районе архейские образования представлены (снизу вверх) шарыжалгайской и слюдянской сериями, стратотипы которых описаны Н. Н. Падуровым в 1931 г. в Прибайкалье. Архейский возраст этих толщ в настоящее время не вызывает сомнений у подавляющего большинства исследователей. Шарыжалгайская серия представлена здесь интенсивно мигматизированными биотитовыми, гранат-биотитовыми, роговообманковыми и другими гнейсами и амфиболитами.

Для слюдянской серии, залегающей согласно на породах шарыжалгайской серии, характерно весьма частое чередование различных высокометаморфизованных пород. Здесь широко развиты биотит-роговообманковые, гранат-биотитовые, гиперстеновые, двупироксеновые, диопсид-роговообманковые гнейсы и плагиогнейсы. Отмечены также пироксен-скаполитовые, амфибол-скаполитовые, кварц-карбонатные породы и пироксеновые породы типа роговиков. Карбонатные породы встречаются как в виде маломощных (метры — первые десятки метров) горизонтов, так и пачками в 100—250 м. Встречены пироксеновые, пироксен-эпидотовые, скаполит-пироксеновые, оливиновые, роговообманковые и другие кальцифиры.

На описанных выше образованиях слюдянской серии А. Ф. Ташиловым в водораздельной части Тункинских Гольцов был обнаружен горизонт конгломератов, залегающий в основании карбонатно-гнейсовой свиты, названной им архутской. Выходы этих конгломератов были описаны по р. Архуту и его притокам, а также по правому притоку р. Бильчира. Аналогичные конгломераты были описаны В. К. Маньковским по р. Хойготке (правый приток р. Китой-Кина). Глыбы этих же конгломератов встречены

Е. И. Гольманом по р. Захаркиной. Несмотря на то, что места находок конгломератов пространственно разобщены на значительные расстояния (примерно 50 км), одинаковое стратиграфическое положение, идентичность облика и петрографического состава позволяют уверенно считать их одними возрастными образованиями.

Обломочный материал конгломерата имеет различную степень окатанности и плохо отсортирован по размерам: наряду с мелкими обломками (доли миллиметра), встречаются уплощенные гальки, достигающие 20 см по длинной оси. Местами гальки отсутствуют и обломочный материал представлен лишь крупными песчаниками (менее 0,5 см). Насыщенность конглю-

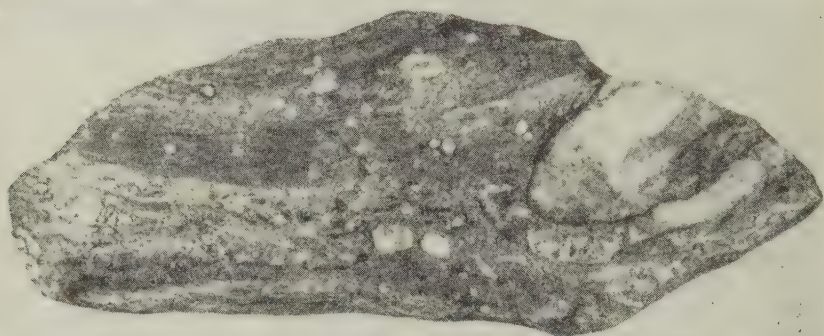


Рис. 1. Базальный конгломерат архутской свиты. 1 : 2,5

мерата обломочным материалом также не выдержана по простиранию. Количественные соотношения цемента и обломков меняются в широких пределах (от 1 : 1 до 5 : 1). Гальки представлены различными гнейсами (пироксеновые, амфиболовые, слюдяные, плагиогнейсы), породами типа пироксеновых роговиков и мраморами слюдянской серии, а также гранито-гнейсами Китайского интрузивного комплекса архейского возраста.

Кроме перечисленных пород, в цементе конгломерата наблюдается большое количество окатанных и полуокатанных зерен кварца, плагиоклаза (олигоклаз-андезина), моноклинного пироксена, реже обыкновенной роговой обманки, ромбического пироксена и микроклина. Во всех шлифах отмечается значительное количество слабоокатанных зерен сфена, являющегося характерным аксессуаром для гнейсов слюдянской серии.

Обломочный материал сцементирован темно-серым мелкокристаллическим карбонатным материалом массивного облика (бассейн р. Кито-Кина) или с четко выраженной сланцеватостью (р. Архут). Цвет цемента обусловлен мельчайшей графитовой пылью, рассеянной в карбонатном материале. Цемент базальный. Мощность горизонта конгломератов на разных участках различна, но в общем не превышает 70 м. Непосредственно на конгломератах согласно залегает карбонатно-гнейсовая толща общей мощностью порядка 3000—3200 м.

Здесь выделяются (снизу вверх):

1. Лейкократовые кварцито-гнейсы . . . . . 30
2. Темно-серые графитовые мраморы . . . . . 50
3. Белые мраморы . . . . . 150
4. Бiotитовые, реже двуслюдяные гнейсы . . . . . 700—1100
5. Кремовые и голубовато-серые мелкозернистые, иногда доломитизированные мраморы . . . . . 400—450
6. Гранат-дистен-биотитовые гнейсы . . . . . 120—150
7. Переслаивание кальцифиров (оливин-диопсидовых) с маломощными горизонтами мраморов . . . . . 450—500



Диопсид-скаполитовые кристаллические сланцы с прослоями гранат-биотитовых гнейсов и мраморов . . . . .	500—550 м.
Эпидотизированные амфибол-омфацитовые гнейсы . . . . .	40 м.
Меланократовые биотитовые гнейсы . . . . .	100 м.
Розовые мраморы с флогопитом . . . . .	45 м.
Амфиболо-клиноцоизитовые гнейсы с кальцитом . . . . .	100—120 м.
Амфиболиты . . . . .	50 м.

Как видно из приведенного выше разреза, породы архутской свиты об-  
зовались, вероятно, за счет мергелистых, глинистых, песчаных и карбо-  
тных первичных осадков, сложно чередующихся без определенной зако-  
номерности. По степени метаморфизма слагающие толщи породы относятся  
амфиболитовой фации <sup>(6)</sup>. По типичным парагенетическим ассоциациям и  
декс-минералам здесь усматриваются породы двух субфаций. Нижняя  
часть архутской свиты (до  
диопсид-скаполитовых крис-  
аллических сланцев) харак-  
ризуется следующими ус-  
йчивыми минеральными ас-  
социациями: плагиоклаз —  
усковит — биотит — эпидот —  
икроклин — кварц, плагио-  
лаз — мусковит — кианит —  
авролит — кварц, плагио-  
лаз — мусковит — ставролит —  
ьмандин — кварц и может  
ыть отнесена к ставролит-  
ианитовой субфации.

Для верхней части свиты  
стойчивыми минеральными  
ссоциациями являются: ро-  
овая обманка — диопсид —  
скаполит, кварц — олиго-  
лаз — эпидот — биотит, эпи-  
от (цоизит) — диопсид —  
оговая обманка, эпидот  
цоизит) — диопсид — каль-  
ит и кальцит — флогопит. Тернер <sup>(6)</sup> такие минеральные ассоциации вы-  
елил в альмандин-диопсид-роговообманковую субфацию амфиболитовой  
ации. Аналогичный минеральный парагенезис описывался им для  
окембрия Даутфул-Саунда в Новой Зеландии <sup>(7)</sup>. Описанная выше  
вита без видимого углового несогласия перекрывается мраморами  
местами с примесью песчаного материала. Видимая мощность мрамор-  
ов составляет здесь 200—250 м, а более высокие горизонты пере-  
крыты четвертичными отложениями Тункинской котловины. Западнее, по  
. Кынгаре рядом исследователей (М. М. Васильевским и Н. И. Толсти-  
иным <sup>(1)</sup>, Н. Д. Соболевым <sup>(5)</sup>, А. Л. Додины, А. Ф. Тащиловым и др.) на-  
людалось согласное залегание аналогичных мраморов на гнейсах и кристал-  
ических сланцах, являющихся верхами архутской свиты. Видимая мощ-  
ость мраморов, которые здесь также перекрыты рыхлыми отложениями,  
остигает 800—900 м.

Эти мраморы работники Бурятского геологического управления  
В. П. Арсентьев и др.) относят к иркутной свите нижнего протерозоя, выде-  
енной Д. В. Титовым в 1941 г. в бассейне р. Оки. Архутская и иркутная  
виты вместе взятые, по всей вероятности, соответствуют тункинскому ком-  
плексу П. И. Налетова <sup>(3)</sup>, описанному им в водораздельной части и на юж-  
ом склоне Тункинских Гольцов.

Таким образом, под иркутной свитой в районе водораздела рр. Аркута  
Туботы залегает мощная карбонатно-гнейсовая свита, которая, в свою

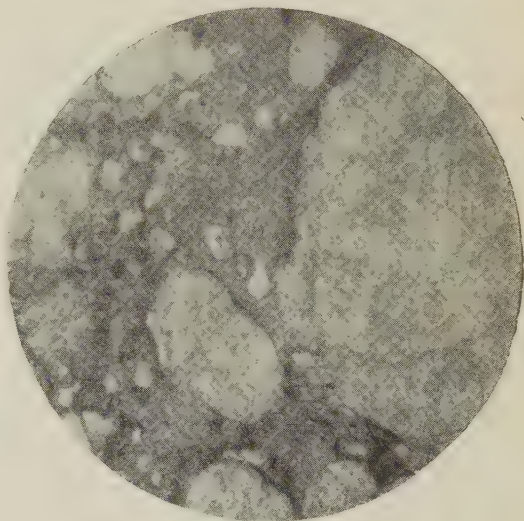


Рис. 2. Шлиф 1409. Базальный конгломерат ар-  
хутской свиты. Николи II, объектив 3X



очередь, с базальным конгломератом в основании ложится на породы слюдянской серии архея. Иными словами, архутская свита представляет собой основание осадочной толщи протерозоя в этой части Восточного Саяна.

Архутской свите, по всей вероятности, соответствуют временные аналоги в других районах Восточного Саяна. В центральных и северных районах региона широким развитием пользуются метаморфические образования бирюсинской серии. Возраст последней является спорным. Ряд исследователей — С. В. Обручев, И. А. Кобеляцкий<sup>(4)</sup>, В. Н. Хильтова и др. относят бирюсинскую серию к архею, тогда как И. А. Молчанов, В. Е. Дибров<sup>(2)</sup>, П. В. Дубин и др. считают ее нижнепротерозойской. На бирюсинской серии (включая в это понятие и алыгджерскую свиту) в бассейне р. Уды согласно залегает дербинская свита существенно карбонатного состава. Согласно залегание дербинской свиты на алыгджерской доказано летом 1959 г. А. Л. Додиним и В. П. Рудневым по р. Кара-Бурени и В. К. Маньковским в верхнем течении р. Уды. Исследователи Восточного Саяна единодушно считают дербинскую и иркутскую свиты одновозрастными. Таким образом, в стратиграфическом разрезе бирюсинская серия и архутская свита занимают одинаковое положение. Близость литологического состава и степени метаморфизма, наличие одинаковых минеральных ассоциаций также говорят в пользу этого предположения и позволяют считать бирюсинскую серию и архутскую свиту временными аналогами.

Поступило  
4 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. М. Васильевский, Н. И. Толстихин, Минеральный источник Арман-Тункинский, Иркутск, 1930. <sup>2</sup> В. Е. Дибров, Геол. строение Гутаро-Бирюсинского слюдоносного района, Воронеж, 1958. <sup>3</sup> П. И. Налетов, Гос. геол. карта СССР, масшта. 1:1 000 000, лист М-48, Объяснит. записка, 1956. <sup>4</sup> М. М. Одинцов, И. А. Кобеляцкий, под ред. С. В. Обручева, Объяснит. записка к листу № 47 масшта. 1:1 000 000, 1947. <sup>5</sup> Н. Д. Соболев, Матер. для геол. и петрогр. Тункинских и Китойских Альп (Восточный Саян), ч. I, Изд. АН СССР, 1940. <sup>6</sup> Ф. Д. Тернер, Эволюция метаморфических пород, М., 1951. <sup>7</sup> E. G. Tugner, Trans. Royal Soc. New Zealand, 68, Pt. 4 (1939).

Н. С. САМСОНОВА

# О ГОЛЬМКВИСТИТЕ ИЗ ТУВЫ

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 30 I 1960)

Литиевый амфибол гольмквистит был встречен автором на одном из гранитных пегматитов Тувы в 1958 г. Пегматиты представляют собой секущие жилы, выдержанные по простиранию и мощности. Состав их микроклин-плагиоклазовый со сподуменом и такими аксессуарными минералами, как графит, гранат, микролит, фергусонит, ортит, циркон, гельвин, касситерит, кальцит, флюорит и мусковит.

Пегматитовые жилы залегают в толще слабо мраморизованных битуминозных известняков кембро-протерозойского возраста, среди которых наблюдаются дайки диабазов. В местах пересечений даек диабазов пегматитовыми жилами в зоне контакта в качестве аксессуарного минерала появляется гольмквистит. В экзоконтакте пегматитовых жил (в диабазах) гольмквистит встречается в виде вытянутых (до 2 см длиной) призматических кристаллов бледно-фиолетового цвета. Такая форма кристаллов свойственна гольмквиститу, развивающемуся метасоматически в породе без видимой приуроченности к трещиноватости вмещающих пород<sup>(6)</sup>. В эндоконтакте пегматита, сложенном альбит-олигоклазом, наблюдаются мономинеральные гнезда и прожилковидные выделения гольмквистита, представляющего собой спутанно-

Таблица 1

Оптические свойства гольмквиститов

Месторождение	Цвет	Уд. вес	2V, град.	Показатели преломления				Плеохроизм			e:Ng, град.	Источник
				Ng	Nm	Np	Ng-Np	Ng	Nm	Np		
Юго-Восточная Тува	Светлый голубовато-серый	3,00	—58	1,636	—	1,613	0,023	Бесцветный	Бесцветный	Бесцветный	0—5	Автор
Кольский полуостров, СССР	Светло-голубовато-фиолетовый	2,95	от — 48 до — 50	1,644	—	1,624	0,020	Фиолетово-голубой	—	Бесцветный	0—4	(1)
	Фиолетовый	—	от — 48,3 до — 49	1,646	1,638	1,620	0,026	Фиолетово-сиреневый	Розовато-фиолетовый	Бесцветный до желтоватого	0—4	(1)
Александр Кавунти, США	Синий	3,111	—51	1,654	1,645	1,625	0,029	Пурпурно-фиолетовый	Фиолетовый	Светло-желтый	~0	(6)
Утё, Швеция	Темно-фиолетовый	3,09—3,10	—44	1,663	—	1,640	0,023	Голубой	Фиолетовый	Светлый зеленовато-желтый	0—2	(9)
Восточный Саян, СССР	Темно-фиолетовый	3,12	от 50 до 52	1,666	—	1,642	0,024	Синевато-фиолетовый	—	Желтовато-зеленый	—	(7)

игольчатый агрегат кристаллов. Кристаллы гольмквистита часто сильно изогнуты. Указанная форма выделения гольмквистита свидетельствует о том, что он является поздним минералом по отношению к альбит-олигоклазу и образовался после формирования эндоконтактов пегматита. Гольмквистит в пегматите всегда сопровождается поздним крупнозернистым кальцитом, иногда выполняющим трещинки и в кристаллах гольмквистита. В настоящей работе приводится описание гольмквистита из эндоконтакта пегматита.

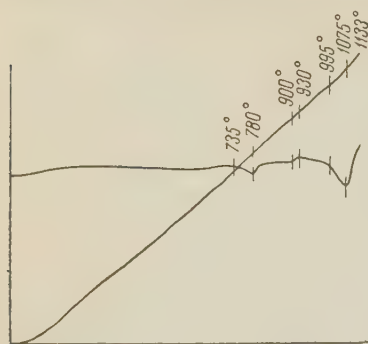


Рис. 1. Кривая нагревания гольмквистита из Тувы

Кристаллы его совершенно прозрачные, неизменные. Микроскопическое изучение показало, что какие-либо минеральные включения в нем отсутствуют. Оптические свойства гольмквистита приведены в табл. 1. Из сравнения приведенных данных видно, что основное отличие гольмквистита Тувы от ранее описанных заключается в светлой окраске, отсутствии плеохроизма и пониженном значении показателей преломления, что, по данным А. И. Гинзбурга, указывает на низкое содержание в минерале железа и высокое — кальция. Это же подтверждается аналитическими данными.

Химический анализ гольмквистита, выполненный З. Т. Катаевой, приведен в табл. 2.

Спектральным анализом в гольмквистите дополнительно определены средние линии V, Ti, Cr, Sr и слабые линии Be и Ga.

Гольмквистит из экзоконтакта пегматита, в отличие от эндоконтактного, несколько обогащен ванадием, титаном, хромом, стронцием; дополнительно

Таблица 2

Химический анализ гольмквистита из сподуменового пегматита Тувы

Оксид	Содерж., вес. %	Мол. колич.	Кислород, атомн. колич.	Катионы, атомн. колич.	Атомные отношения на основе 24 (O, OH, F)
SiO <sub>2</sub>	57,76	0,9612	1,9224	0,9612	7,835
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,75	0,1250	0,3750	0,2500	2,038
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,55	0,0090	0,0270	0,0180	0,147
FeO	5,68	0,0790	0,0790	0,0790	0,644
TiO <sub>2</sub>	Не обн.				
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Следы				
MnO	0,16	0,0022	0,0022	0,0022	0,018
MgO	10,70	0,2653	0,2653	0,2653	2,162
CaO	4,51	0,0804	0,0804	0,0804	0,655
SrO	Не обн.				
Na <sub>2</sub> O	1,59	0,0256	0,0256	0,0512	0,417
K <sub>2</sub> O	0,26	0,0027	0,0027	0,0054	0,044
Li <sub>2</sub> O	1,61	0,0538	0,0538	0,1076	0,877
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	Не обн.				
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	0,89	0,0438	0,0438	0,0876	0,714
CO <sub>2</sub>	1,02*				
F	2,55	0,1342	0,0671	0,1342	1,094
Σ . . . -O = F <sub>2</sub>	101,03 1,08		2,9443	0	22,192**
<div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: center;"> <div>99,95</div> <div> <math display="block">\frac{24}{2,9443} = 8,1513</math> </div> </div>					

\* CO<sub>2</sub> не принимается во внимание при расчете, так как, возможно, входит, по аналогии с гольмквиститами Кольского полуострова (2), в состав пузырьков жидкости и газа.

\*\* Расчет анализа сделан по методу, предложенному Гровсом (3), на 24 (O, OH, F) содержащиеся в элементарной ячейке амфиболов.

в нем обнаружены слабые линии Sc, Co, Ni, Cu, Zr, Ba. Эмпирическая формула гольмквистита выглядит следующим образом:

$$(Al_{2,04}, Mg_{2,16}, Li_{0,88}, Fe_{0,64}^{++}, Fe_{0,15}^{++}, Ca_{0,66}, Na_{0,42}, K_{0,04}, Mn_{0,02})_{7,01} \times [Si_{3,92}, O_{11,09}]_2 (F_{1,09}, OH_{0,71})_{1,80},$$

или, упрощая, получим формулу:

$$Li_{0,88} (Mg, Fe, Ca, Na)_{4,03} Al_{2,04} [Si_{3,92}, O_{11,09}]_2 (F, OH)_{1,80}.$$

На кривой нагревания гольмквистита (рис. 1) ярко выражен эндотермический эффект в интервале 995—1133° с максимумом 1075°, вызванный, по-видимому, дегидратацией и плавлением минерала. Слияние эндотермических эффектов дегидратации и плавления в один, как показано работами А. Ф. Коржинского (<sup>4, 5</sup>), присуще моноклинным амфиболам с высоким содержанием щелочей. Аналогичная кривая нагревания получена и для ромбического амфибола — гольмквистита. На кривой нагревания гольмквистита установлен также небольшой эндотермический эффект при температуре 780°, отмечаемый и для некоторых образцов амфиболов группы тремолита — актинолита.

Таблица 3

Химические составы гольмквиститов

Окисел	Утё, Швеция		Северная Каролина, США		Кольский п-о., СССР		Вост. Саян, СССР		Утё, Швеция	
	вес. %	атомн. колич.	вес. %	атомн. колич.*	вес. %	атомн. колич.*	вес. %	атомн. колич.	вес. %	атомн. колич.*
Li <sub>2</sub> O	2,13	0,1424	2,40	0,1606	2,43	0,1626	2,55	0,1706	3,54	0,2368
Na <sub>2</sub> O	1,12	0,0360	0,66	0,0212	0,23	0,0074	1,24	0,0400	0,50	0,0160
K <sub>2</sub> O	0,54	0,0114	0,74	0,0156	0,00		0,38	0,0080	0,27	0,0056
MgO	12,12	0,3005	9,40	0,2331	9,43	0,2338	6,93	0,1718	11,66	0,2892
CaO	—	—	1,32	0,0235	1,00	0,0178	0,66	0,0117	0,06	0,0010
MnO	—	—	Сл.	—	0,19	0,0026	0,65	0,0091	0,41	0,0057
FeO	4,38	0,0609	10,36	0,1441	8,94	0,1244	13,04	0,1814	4,88	0,0679
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,70	0,1510	14,64	0,2870	13,01	0,2552	7,46	0,1462	7,19	0,1410
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,68	0,1212	1,80	0,0224	2,24	0,0280	5,72	0,0716	9,35	0,1170
SiO <sub>2</sub>	60,45	1,0059	55,48	0,9232	58,72	0,9776	57,83	0,9623	59,58	0,9915
TiO <sub>2</sub>	Сл.	—	0,64	0,0080	0,05	0,0006	0,28	0,0035	—	—
F	0,43	0,0226	Сл.	—	0,14	0,0073	0,91	0,0478	0,21	0,0110
CO <sub>2</sub>	—	—	—	—	1,54	—	—	—	—	—
H <sub>2</sub> O <sup>+</sup>	2,28	0,2530	3,16	0,3506	1,87	0,2074	2,73	0,3030	2,23	0,2474
H <sub>2</sub> O <sup>-</sup>	0,09	—	—	—	0,12	—	—	—	0,03	—
— Σ . . .	100,92		100,60		99,91		100,38		99,92	
— O=F <sub>2</sub>	0,18				0,06		0,38		0,10	
	100,74				99,85		100,00		99,82	
Аналитик	Озанин, 1913 г.		Шанной, 1930 г.		Бондарева, 1958 г.		Казакова, 1958 г.		Бигден, 1947 г.	

Примечание. Для удобства сравнения анализы расположены в порядке возрастания количества лития в гольмквиститах.

\* Приведены атомные количества катионов.

Межплоскостные расстояния гольмквистита из Тувь полностью идентифицируются с межплоскостными расстояниями гольмквиститов, приводимыми в литературе, и в частности с данными для гольмквиститов Кольского полуострова (<sup>12</sup>).

В табл. 3 приведены известные в литературе химические анализы гольмквиститов.

Сравнение приведенных анализов показывает, что все они, в общем, близки друг другу и различаются лишь по содержанию лития, железа



и кальция. На диаграмме (рис. 2), построенной по данным атомных количеств Li, Fe и Ca, пересчитанных на 100 единиц, наглядно показано положение, занимаемое гольмквиститами в зависимости от содержания в них указанных трех компонентов.

Гольмквистит из Тувы, в отличие от всех прочих, содержит повышенное количество кальция, и, кроме того, для него определено высокое содержание фтора, который в остальных гольмквиститах устанавливается в незначительных количествах.

Некоторые исследователи считают гольмквиститы с соотношением Li, Fe и Ca и оптическими данными, подобными описанному, — измененными в поверхностных условиях.

Однако в данном случае гольмквистит из Тувы нельзя рассматривать как измененную разность. Высокое содержание кальция в нем обусловлено карбонатной вмещающей средой. Такая первичная зараженность кальцием характерна не только для гольмквистита, но и для всех минералов этих пегматитовых жил. В то же время кальций

является сильным осадителем фтора, вызывая тем самым обогащение им гольмквистита и параллельное обеднение гидроксильной водой.

Приведенное сравнение гольмквистита из Тувы с гольмквиститами из других месторождений указывает на ряд отличий в оптических и химических свойствах первого, вызванных прежде всего специфической геологической обстановкой.

Институт минералогии, геохимии  
и кристаллохимии редких элементов  
Академии наук СССР

Поступило  
28 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Гинзбург, И. В. Гинзбург, ДАН, **74**, № 6 (1950). <sup>2</sup> И. В. Гинзбург, Д. Л. Рогачев, А. М. Бондарева, ДАН, **119**, № 5 (1958). <sup>3</sup> А. В. Гровс, Анализ силикатов, 1953. <sup>4</sup> А. Ф. Коржинский, Тр. 1-го совещ. по термографии, 1953, Казань, 1955. <sup>5</sup> А. Ф. Коржинский, ДАН, **111**, № 2 (1956). <sup>6</sup> А. Б. Наливкин, Зап. Всесоюз. минерал. общ., **87**, в. 3 (1958). <sup>7</sup> В. А. Хвостова, ДАН, **118**, № 5 (1958). <sup>8</sup> Ch. Palache, S. Davidson, E. Goranson, Am. Min., **15**, № 8 (1930). <sup>9</sup> N. Sundius, Geol. Fören. Förhandl., **69**, N. 1 (1947).

В. А. ГОЛОВКО

## О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МАЛЫХ ЭЛЕМЕНТОВ В КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ОТЛОЖЕНИЯХ ЦЕНТРАЛЬНЫХ ОБЛАСТЕЙ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 8 XII 1959)

В одной из последних работ Н. М. Страхов <sup>(1)</sup> указывал, что в настоящее время идет накопление фактического материала, который в дальнейшем даст возможность выявить закономерности распределения химических элементов в осадочных породах. В связи с этим небезынтересно привести некоторые данные о распределении ряда химических элементов в каменноугольных отложениях центральных областей.

Геологами Можайской партии было отобрано около 250 образцов из кваржин, пробуренных в Московской, Смоленской, Калужской обл. Образцы подвергались спектроскопическому исследованию на спектрографе ИСП-28 с целью выяснения распределения в них ряда химических элементов, в том числе Ti, Zr, Mo, Pb, Zn.

Полуколичественные спектральные анализы и химические анализы карбонатных пород выполнены в химической лаборатории Геологического управления центральных районов. Шлифы были описаны Л. С. Гомберг. Минералогические анализы иммерсионным методом и методом окрашивания проводила Ф. И. Красновская.

Содержание Ti, Zr, Mo, Pb, Zn определялось в наиболее распространенных разностях пород, состоящих из нижнего и среднего карбона, краткое описание которых приводится ниже.

В работах М. С. Швецова <sup>(2)</sup>, Е. А. Ивановой <sup>(3)</sup>, И. В. Хворовой <sup>(3,4)</sup> и др. имеется достаточно детальное описание условий образования этих отложений.

Из пород продуктивного горизонта проверялись пески, глины и угли. Глины представлены каолинитом. Разнозернистые пески и терригенная примесь глин содержат 95—99% легких минералов, среди которых до 99,5% кварца и до 2% полевых шпатов. Среди тяжелых минералов преобладают циркон, пирит, магнетит, ильменит, лейкоксен; в меньших количествах встречается дистен, рутил, турмалин, биотит, гранат, роговая обманка. Угли бурые, с конкрециями пирита, зольностью от 11 до 40%. Из окских отложений исследовались алевроитовые глины, сложенные каолинит-гидрослюдой, и детритовые известняки. В известняках содержится CaO 54%, MgO 0,5%, нерастворимого остатка 0,2%.

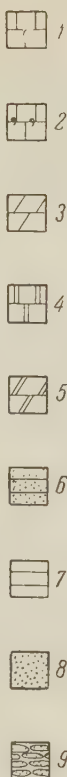
Из серпуховских отложений проверялись известняки, скрытокристаллические, глинистые, иногда детритовые; мергели, содержащие CaO 26%, MgO 16%, нерастворимого остатка 19%; алевроитовые глины, представленные гидрослюдой и каолинитом.

Известняки и доломиты протвинского горизонта сложены мелкозернистым кальцитом и доломитом с примесью глинистого и алевроитового материала до 10%, последний представлен зернами кварца, полевых шпатов, циркона, турмалина. В карбонатах содержится CaO 30—55%, MgO 0,3—19%, нерастворимого остатка 0,2—5,0%.

Глины верейского горизонта — пестрые, вязкие, содержащие, по данным И. В. Хворовой <sup>(4)</sup>, до 28% алевроитовой примеси.

Легкая фракция примеси состоит в основном из зерен кварца (до 90%) и полевых шпатов (до 20%). В тяжелой фракции, составляющей от 0,1 до 1% породы, преобладают циркон, биотит, реже встречаются рутил, гранат, турмалин, дистен и др. Печаник того же возраста кварцевослюдистый, сложен на 50—60% углевато-окатанными зернами кварца, реже обломками полевых шпатов, циркона и др. Среди этих пород встречаются известковисто-глинистые доломиты, сложенные ромбоэдрами доломита (0,01—0,03 мм).

Система	Отдел	Ярус	Горизонт	Глуб. в м	Литологическая колонна	Содержание в %	
						Ti	Zr
КАМЕННОУГОЛЬНАЯ	Средний	Московский	Каширский	15		0,3	0,01
						сл.	—
						0,3	0,02
						0,3	0,02
						0,4	0,01
						сл.	—
						0,2	0,006
						0,1	0,006
						0,3	0,01
						0,3	0,01
						0,3	0,02
						0,3	0,02
	Нижний	Вереяский		31		0,6	0,03
						0,6	0,03
						0,6	0,03
						0,6	0,02
						1	0,03
						0,6	0,02
						0,6	0,03
						0,6	0,03
						0,6	0,02
						0,3	0,01
						0,6	0,03
						0,3	0,01
	Визяевский	Противинский		46		0,4	0,01
						0,2	0,01
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
	Визяевский	Стешевский		69		0,1	0,006
						сл.	—
						0,3	0,01
						0,3	0,01
						0,2	0,006
						0,1	0,006
						0,6	0,01
						0,6	0,01
						0,3	0,01
						0,6	0,01
						0,6	0,01
						1	0,01
	Визяевский	Тарусский		83		1	0,02
						0,6	0,01
						0,06	—
						0,06	—
						0,06	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
	Михайловский	Венежский		85		сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
	Михайловский			103		сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						сл.	—
						0,6	0,05



Породы каширского и подольского горизонтов представлены чередующимися известняками, доломитами, мергелями. Известняки и доломиты сложены тонко- и мелкозернистым кальцитом и доломитом с малой примесью терригенных частиц. По данным химических анализов, в доломитах содержится CaO до 30%, MgO до 26%, нерастворимого остатка до 9%; в мергелях CaO до 22%, MgO до 15%, нерастворимого остатка до 23%.

Как будет видно ниже, распределение Ti, Zr, Mo, Pb, Zn в карбонатных породах, пройденных скважиной в г. Малоярославце. 1 — известняк, 2 — известняк с доломитом, 3 — доломит, 4 — мергель известняковый, 5 — мергель доломитовый, 6 — алевроитовая глина, 7 — глина, 8 — песок, 9 — песчаник.

Содержание Ti в карбонатных породах в основном зависит от количества нерастворимого остатка. В известняках и доломитах, содержащих нерастворимого остатка 0,2—5,0%, титан обнаруживается в виде следов и очень редко представлен сотыми долями процента (до 0,06%). В карбонатах с нерастворимым остатком или глинистым веществом в шлифах до 50% количество Ti возрастает до 0,01—0,3%. В песчано-глинистых породах (сложенных песчаным алевритовыми и глинистыми частями) этот элемент содержится от 0,3 до 0,6—1%, причем в последнем количестве — чаще. В этих

Рис. 1. Распределение титана и циркония в породах, пройденных скважиной в г. Малоярославце. 1 — известняк, 2 — известняк с доломитом, 3 — доломит, 4 — мергель известняковый, 5 — мергель доломитовый, 6 — алевроитовая глина, 7 — глина, 8 — песок, 9 — песчаник.



породах процент  $Ti$  возрастает пропорционально увеличению количества титансодержащих минералов (рутил, лейкоксен, ильменит, биотит и др.). Распределение  $Ti$  в углях связано с их зольностью. Угли с зольностью 11—29% содержат 0,1—0,3% титана. При увеличении зольности до 40% содержание этого элемента возрастает до 0,5—0,6%.

Распространение  $Zr$  в ранее охарактеризованных породах связано с минералами тяжелой фракции и полевыми шпатами, содержащими  $Zr$ , по данным Х. Дегенхардта <sup>(5)</sup>, от 2 г/т (дистен) до 1700 г/т (рутил), и главным образом — с цирконом, содержащим, по А. Г. Бетехтину <sup>(6)</sup>,  $Zr$  49,5%. Этот минерал встречается в виде кристаллов и их обломков. Если в цирконе этот элемент является основным, то в других минералах он имеет подчиненное значение и присутствует в виде микролитов циркона или изоморфной примеси. Кроме того, на содержание  $Zr$  может в какой-то степени влиять абсорбция его глинистыми частицами <sup>(5)</sup>. В карбонатных породах, содержащих 0,2—5% нерастворимого остатка,  $Zr$  не обнаружен, а при увеличении нерастворимого остатка до 50% этот элемент встречается в количествах 0,006—0,02%. В песчано-глинистых содержание  $Zr$  возрастет до 0,05%.

Далее будет видно, что количество минералов тяжелой фракции, в том числе титан- и цирконийсодержащих, а следовательно, и количество  $Ti$  и  $Zr$  возрастает в зависимости от количества алевритовой составляющей пород. Такое явление, очевидно, определяется четырьмя факторами размещения кластических компонентов, о которых писал Н. М. Страхов <sup>(7)</sup>. В верейских глинах с незначительной примесью алевритовых частиц количество тяжелой фракции равно 0,2—0,4%, а содержание  $Ti$  0,01—0,3% и  $Zr$  0,01%. В глинах того же горизонта, обогащенных алевритовой примесью до 28%, и в алевритовых глинах продуктивного горизонта, содержащих 1—5% тяжелой фракции, а также в алевритовых глинах окских и серпуховских отложений количество  $Ti$  равно 0,6—1%, а  $Zr$  0,01—0,05%. В связи с этим следует отметить, что в современных осадках отмечалась связь циркона и других минералов тяжелой фракции также главным образом с фракцией размером 0,1—0,01 мм <sup>(7)</sup>. Кроме того, увеличение  $Ti$  в зависимости от алевритовой составляющей наблюдалось нами в верхнеюрских отложениях Подмосковья.

Мо из всех охарактеризованных выше пород встречен только в углях продуктивного горизонта, в которых он находится в форме сульфидного соединения. Это может подтверждаться зависимостью содержания  $Mo$  от количества серы. В углях, содержащих общей серы 1—2%,  $Mo$  был обнаружен в виде следов, а в углях с общей серой 2—2,5% его содержание увеличивается до 0,001%. О связи сульфидов молибдена с углями также сообщает Д. Ф. Королев <sup>(8)</sup>, который наблюдал зависимость содержания данного элемента от количества пиритного железа.

По всей вероятности,  $Mo$ , накапливающийся биохимическими путями в органическом веществе, мог в дальнейшем, в процессе разложения этого вещества, освобождаться, образуя сульфиды. Кроме сульфидной формы,  $Mo$  должен встречаться в осадочных породах, как изоморфная примесь — в полевых шпатах, магнетите, ильмените, биотите, амфиболах, пироксенах <sup>(9)</sup>, но она настолько мала, что даже в породах, с повышенным содержанием этих минералов,  $Mo$  нельзя обнаружить спектральным анализом.

$Pb$  в описанных породах встречается непостоянно, реже в карбонатах, чаще в песчано-глинистых отложениях. В карбонатных отложениях с незначительным количеством нерастворимого остатка (до 5%)  $Pb$  не встречен. В карбонатах, содержащих нерастворимого остатка более 5%, он встречается редко — в виде следов и 0,001%. В горизонтах, сложенных песчано-глинистыми отложениями,  $Pb$  распределен также неравномерно. В серпуховских алевритовых глинах он не обнаружен, тогда как в породах верейского горизонта  $Pb$  присутствует в большем числе проб в виде следов и 0,001%, причем последнее количество преобладает. В породах продуктивного горизонта  $Pb$  присутствует постоянно в количестве 0,001%, и только



в единичных случаях его содержание уменьшается до следов и возрастает до 0,002%.

Zn из ранее охарактеризованных пород был обнаружен в верейских глинах с малым количеством алевритовой примеси, в породах продуктивного горизонта, а также в единичных пробах каширского мергеля. В верейских глинах Zn присутствует постоянно в количестве 0,006%. В породах продуктивного горизонта он содержится довольно редко — от 0,006 до 0,2% и даже до 0,5%; последнее количество было обнаружено в угле с зольностью 33% и общей серой 1,25%. Из-за недостаточного количества проб обнаружить какую-либо связь Zn в углях с их зольностью или содержанием серы не представляется возможным.

Распределение в каменноугольных породах Pb и Zn, нужно полагать, объясняется способностью этих элементов образовывать в соответствующих условиях сульфидные соединения, а также хорошей сорбцией катионов свинца<sup>(10)</sup> и цинка глинистыми частицами. Кроме того, свинец и цинк могут быть связаны с теми или иными терригенными минералами, содержащими эти элементы.

По данным многих исследователей<sup>(11)</sup>, свинец может содержаться в калиевых полевых шпатах и биотите, а цинк — в биотите и роговой обманке.

Рассматриваемые химические элементы из водосборных областей в области седиментации мигрировали в различном состоянии. Ti и Zr переносились главным образом в кристаллических решетках устойчивых минералов. Однако при воздействии на титан- и цирконийсодержащие минералы природных растворов все же в какой-то степени происходило их растворение. Образовавшиеся таким образом катионы могли в ионной и сорбированной форме переноситься в области осаждения. Mo, Pb и Zn находились в областях питания в сульфидной форме и в составе других неустойчивых минералов (полевые шпаты, амфиболы, пироксен, биотит). При растворении этих минералов в экзогенных условиях Mo, Pb и Zn в форме истинных растворов и в адсорбированном виде (особенно Pb) направлялись в области осаждения. Кроме того, при быстром и недалеком переносе, когда легко растворимые минералы не успевали раствориться, Mo, Pb и Zn переносились в обломках этих минералов.

В областях седиментации в момент превращения осадка в породу или (по Н. М. Страхову<sup>(12)</sup>) в момент физико-химического уравнивания между различными веществами (твердыми, жидкими, газообразными), слагающими осадок, Ti, Zr, Mo, Pb и Zn вели себя неодинаково. Mo, Pb и Zn в новых условиях образовывали свои минералы (сульфиды) или же в подчиненном количестве изоморфно входили в состав других новых минеральных образований. Ti и Zr преимущественно оставались в решетках своих минералов. А незначительные количества ионов этих элементов, ранее отделившихся от минералов, в процессе диагенеза могли принимать участие в новых минералообразованиях и расходоваться на реставрацию титан- и цирконийсодержащих минералов или, не десорбиравшись, захороняться вместе с адсорбентами.

Геологическое управление  
центральных районов

Поступило  
8 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. М. Страхов, Методы изучения осадочных пород, 2, М., 1957. <sup>2</sup> М. С. Шведов, Тр. Моск. геол.-разв. инст., 12, 1 (1938). <sup>3</sup> Е. А. Иванова, И. В. Хворова, Стратиграфия среднего и верхнего карбона в западной части Московской синеклизы, Изд. АН СССР, 1955. <sup>4</sup> И. В. Хворова, История развития средне- и верхнекаменноугольного моря западной части Московской синеклизы, М., 1953. <sup>5</sup> H. Degenhardt, Geochim. et Cosmochim. Acta, 11, № 4 (1957). <sup>6</sup> А. Г. Бетехтин, Минералогия, М., 1950. <sup>7</sup> Н. М. Страхов, Сборн. Образование осадков в современных водоемах, Изд. АН СССР, 1954. <sup>8</sup> Д. Ф. Королев, Геохимия, № 5, 420 (1957). <sup>9</sup> Р. К. Kuroda, E. B. Sandell, Geochim. Acta, 6, № 1 (1954). <sup>10</sup> Е. В. Рожкова, М. Б. Серебрякова, Сов. геол., № 4, 144 (1958). <sup>11</sup> А. В. Капелевич, ДАН, 127, № 1 (1959). <sup>12</sup> Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 1, 16 (1957).

Л. Б. КОЛЯДИН, Д. С. НИКОЛАЕВ, С. М. ГРАЩЕНКО,  
Ю. В. КУЗНЕЦОВ и К. Ф. ЛАЗАРЕВ

## ФОРМЫ НАХОЖДЕНИЯ УРАНА В ВОДАХ ЧЕРНОГО МОРЯ

(Представлено академиком Н. М. Страховым 16 II 1960)

В современных работах по геохимии урана в природных водах считается общепризнанной возможность восстановления  $U^{6+}$  до  $U^{4+}$  в водах, зараженных сероводородом (<sup>1-3</sup>). Возможность такого процесса недавно была показана экспериментально в работе Л. Миллера (<sup>4</sup>), проведенной в лабораторных условиях. Однако до настоящего времени никому не удалось изучить этот процесс экспериментально в природных условиях. Обнаруженные в процессе повышения содержания урана в анаэробных донных отложениях шведских фиордов указывают лишь на возможность восстановления урана в этих условиях, но не являются прямым тому доказательством.

В этом отношении представляет большой интерес выяснение форм существования урана в водах Черного моря. По химическому составу эти воды являются слабометаморфизованной океанической водой с пониженной минерализацией ( $S = 18 - 23\%$ ). Глубинные воды Черного моря заражены сероводородом (содержание  $H_2S$  до 8 мл/л), содержание кислорода в них ниже предела аналитической чувствительности (<sup>5</sup>), значения окислительно-восстановительного потенциала и pH понижены по сравнению с обычными значениями для аэрируемых вод. Отмеченная специфичность глубинных черноморских вод затрудняет применение для этого случая выводов, полученных ранее одним из нас при изучении форм нахождения урана в океанической воде (<sup>6</sup>).

Можно предположить, что в условиях сероводородных вод Черного моря происходит восстановление урана до четырехвалентного состояния. В связи с этим нами и было выполнено настоящее исследование. Соответственно специфике исследуемых вод из ранее разработанных методов определения форм нахождения урана в растворе (<sup>6</sup>) были выбраны метод ультрафильтрации и метод адсорбции на стеклянном порошке из растворов с различным парциальным давлением углекислоты. Метод ультрафильтрации дает возможность различить ионные и коллоидные формы. Адсорбция на стекле при изменении  $p_{CO_2}$  позволяет установить, имеем ли мы дело с четырех- или шестивалентным ураном, поскольку карбонатные комплексы этих валентностей урана резко отличаются по устойчивости. Кроме того, во всех случаях определялось состояние карбонатной системы в воде. Для этого измерялись pH в момент взятия проб и величина щелочного резерва. Все опыты производились на борту судна, непосредственно после взятия проб. Это исключало возможность изменения форм нахождения урана вследствие изменения физико-химических характеристик воды при хранении. Полученные результаты приведены в табл. 1.

Из приведенных данных следует, что уран во всех изученных образцах ведет себя одинаково по отношению к примененным методам исследования. Полное прохождение урана через ультрафильтры (целлофан с диаметром пор  $\sim 1 \mu$ ) указывает на ионно-дисперсное состояние урана в водах во всем интервале глубин Черного моря. Этот факт подвергает сомнению возмож-

ность восстановления урана в них до четырехвалентного состояния. Вследствие низкого значения произведения растворимости  $U(OH)_4$  и его весьма сильной сорбируемости при значениях pH морской воды следует ожидать коллоиднодисперсного состояния  $U^{4+}$ . Это положение подтверждается данными по адсорбции урана на стекле. При изменении парциального давления углекислоты в наших опытах pH воды изменялось в пределах 4,5—8, причем концентрация иона  $CO_3^{''}$  во всех случаях была больше чем  $10^{-6}$

Таблица 1

№ станции	Координаты	Глубина взятия пробы, м	pH пробы	Содержание $CO_3^{''}$ , мол/л	Адсорбция стеклом, %			Прохождение через ультра-фильтр, %
					$p_{CO_2}$ 1 атм	$p_{CO_2}$ $3 \cdot 10^{-4}$ атм.	$p_{CO_2}$ $< 3 \cdot 10^{-4}$ атм.	
0174	$\varphi = 43^\circ 28' N$ $\lambda = 33^\circ 40' E$	0	8,0	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	100
		1000	6,7	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	100
		2000	6,7	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	100
0175	$\varphi = 42^\circ 47' N$ $\lambda = 30^\circ 21' E$	0	7,9	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	100
		100	7,7	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	100
		150	7,4	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	087
		200	7,8	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	100
		300	8,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	—
		1000	7,4	$5,8 \cdot 10^{-4}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	100
0176	$\varphi = 41^\circ 43' N$ $\lambda = 29^\circ 15' E$	0	7,8	$9,6 \cdot 10^{-4}$	1,0	$< 0,5$	$< 0,5$	—
		150	8,0	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	—
		200	7,8	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0,6	—	$< 0,5$	—
		300	7,4	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	—
		1100	7,3	$4,8 \cdot 10^{-4}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	—
0177	$\varphi = 41^\circ 16' N$ $\lambda = 29^\circ 11' E$	0	8,2	$2,1 \cdot 10^{-3}$	1,0	$< 0,5$	$< 0,5$	—
		40	8,2	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$< 0,5$	$< 0,5$	$< 0,5$	—
18,0	$\varphi = 45^\circ 20' N$ $\lambda = 24^\circ 55' E$	0	8,3	$2,5 \cdot 10^{-3}$	0,6	$< 0,5$	$< 0,5$	—
		22	7,8	$1,0 \cdot 10^{-3}$	1,8	$< 0,5$	$< 0,5$	—

Как видно из данных табл. 1, адсорбция урана при этом была очень низка, не превышая, как правило, 0,5%. В то же время при концентрации  $CO_3^{''}$  меньше  $10^{-6} N$  адсорбция шестивалентного урана в этом интервале pH достигает десятков процентов (6). Повышение парциального давления углекислоты понижает pH воды, но при этом увеличивается общее количество растворенной углекислоты. Это приводит к тому, что концентрация иона  $CO_3^{''}$  в наших опытах не опускается ниже  $10^{-6} N$ . Аналогичное явление наблюдается в глубинных водах Черного моря. Ранее нами было показано, что шестивалентный уран в условиях аэрируемых океанических вод переходит в псевдоколлоидное состояние при pH около 7,5. В глубинных черноморских пробах наблюдались гораздо более низкие значения pH (табл. 1). Вследствие того, что  $p_{CO_2}$  для них больше атмосферного (параллельно с сероводородным заражением имеется углекислотное заражение), концентрация иона  $CO_3^{''}$  в них не опускается ниже  $10^{-4} N$ . Это и удерживает уран в форме комплексного карбонатного аниона.

Интересно сопоставить этот результат с имеющимися литературными данными об условиях восстановления карбонатного комплекса шестивалентного урана до четырехвалентного состояния.

Если использовать данные Мак Клейна с сотр. (7) относительно стандартного потенциала реакции



то для восстановления миллиардных долей присутствующего в воде урана (достижение произведения растворимости  $U(OH)_4$ ) требуется, чтобы окислительно-восстановительный потенциал черноморских вод достигал от —(



— 0,5 в. Реально окислительно-восстановительный потенциал их не падает ниже —0,2 в<sup>(5)</sup>. Следовательно, восстановление урана в водах Черного моря не должно иметь места, что согласуется с полученными экспериментальными данными.

### В ы в о д ы

1. Показано, что уран в толще вод Черного моря на всем интервале глубин от 0 до 2000 м находится в виде карбонатного комплекса шестивалентного урана.

2. Полученные данные являются физико-химическим обоснованием невозможности осаждения урана вследствие его восстановления в сероводородной зоне Черного моря до четырехвалентного состояния.

Работа выполнена в лаборатории чл.-корр. АН СССР И. Е. Старика, которому авторы приносят благодарность за внимание и интерес к работе.

Поступило  
22 VIII 1959

### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> F. F. Koszy, Deep-Sea Res., 3, 93 (1956). <sup>2</sup> K. Ström, Nature, 162, 922 (1948). <sup>3</sup> К. Белл, В сборн. Ядерная геология, М., 1956. <sup>4</sup> L. Miller, Economic Geology, 53, 521 (1958). <sup>5</sup> Б. А. Скопинцев, Гидрохимические материалы, 27, 21 (1957). <sup>6</sup> И. Е. Старик, Л. Б. Колядин, Геохимия, № 3, 204 (1957). Л. Мак Клейн, Е. Баллвинкель, Дж. Хюггинс, В сборн. Химия ядерного горючего, М., 1956.



А. М. ГЛОБУС

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА  
ВЛАГИ ПОЧВ И ГРУНТОВ, ПЕРЕДВИГАЮЩЕЙСЯ  
ПОД ВЛИЯНИЕМ ГРАДИЕНТА ТЕМПЕРАТУРЫ**

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 30 I 1960)

Между экспериментально наблюдаемыми скоростями передвижения почвенной влаги под влиянием градиента температуры и скоростями диффузии пара, вычисленными на основе закона Фика, существует резкое расхождение. Оно привело к возникновению различных взглядов на механизм указанного передвижения. Эти взгляды могут быть сведены в три основные группы.

1. В переносе влаги под действием градиента температуры участвует только пар, а несоответствие между теорией и опытом связано с неприменимостью к почвенным процессам общепринятых коэффициентов диффузии водяного пара и других констант, входящих в уравнение диффузии<sup>(1,2)</sup>.

2. В указанном процессе участвует кроме пара (и независимо от него) жидкая фаза, неучет движения которой и является причиной расхождения<sup>(3)</sup>.

3. Перенос влаги происходит как в жидкой, так и в паровой фазах, но они связаны в особый единый механизм, не укладывающийся в классическую теорию диффузии<sup>(4)</sup>.

Несмотря на ряд попыток экспериментально разделить суммарный поток влаги, движущейся во влажной почве под действием градиента температуры, на пародиффузионную и жидкостную компоненты, количественные оценки этих компонент получить не удавалось. Применение для этой цели различных меток жидкой фазы давало лишь качественную картину<sup>(5)</sup>. Введение в почвенную колонку воздушного зазора<sup>(6)</sup> приводило к возникновению в этом зазоре и на его границах температурного режима, различного от режима в частях колонки, заполненных почвой, что осложняло анализ результатов и мешало получить четкое решение поставленной задачи.

Для выделения паровой компоненты из общего потока влаги, передвигающейся в почве под действием градиента температуры, мы применили прослойку из гидрофобного материала.

Опыты проводили по следующей методике. Исследуемую почву определенной исходной влажности однородно набивали в цилиндрическую колонку, которую затем устанавливали горизонтально в специальном термостате, создающем вдоль колонки линейное распределение температуры с заданным градиентом. Сама колонка представляет собой наборный цилиндр из шлифованных тонкостенных металлических колец, вплавленный в монолитную толстостенную парафиновую оболочку. Парафиновая оболочка обеспечивает необходимую механическую прочность и надежную теплоизоляцию, а внутренний металлический цилиндр — быстрое установление линейного распределения температуры и (при снятии опыта) точную привязку данного образца к расстоянию от конца колонки. В среднем сечении поч-

венной колонки вводили 10-миллиметровую прослойку из кварцевого песка, гидрофобизированного кремнеорганической жидкостью ГКЖ-94 (этилгидроксилоксановый полимер). Такая прослойка, имеющая пористость, близкую к пористости почвы, пропускает диффундирующий пар, препятствуя в то же время передвижению влаги в жидком состоянии. Введение прослойки не нарушает линейности распределения температуры. По окончании опыта в сантиметровых секциях почвы по длине колонки определяли влажность и рассчитывали скорость переноса пара из «теплой» в «холодную» половину колонки. Эту скорость сопоставляли со скоростью суммарного потока влаги через среднее сечение, полученной в контрольных опытах с аналогичными колонками, но без прослойки, и с теоретической скоростью диффузии пара, вычисленной по формуле (7)

$$q = -\alpha \varphi D \gamma \frac{p}{p - p_v} \frac{\partial p_v}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (1)$$

где  $q$  — поток пара в единицу времени через единицу площади поперечного сечения ( $\text{г/см}^2 \cdot \text{сек}$ );  $\alpha$  — фактор, зависящий от структуры почвы (0,66);  $\varphi$  — объемная доля свободных пор;  $D$  — коэффициент диффузии водяного пара в воздухе ( $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$ );  $\gamma$  — масса  $1 \text{ см}^3$  пара при давлении 1 мм рт. ст.;  $p_v$  — парциальное давление водяного пара (мм рт. ст.);  $p$  — атмосферное давление (мм рт. ст.);  $T$  — температура;  $\partial T / \partial x$  — градиент температуры.

Входящий в эту формулу коэффициент диффузии водяного пара вычисляли с учетом зависимости от его температуры по Кришеру:  $D_T = 4,42 \cdot 10^{-4} T^{2,3} / p$ .

На рис. 1 А и 1 Б показаны результаты опытов, проведенных на пылеватом легком суглинке из окрестностей Ленинграда при двух исходных влажностях, объемном весе 1,3, градиенте температуры  $0,9^\circ\text{C/см}$  и средней температуре  $21-22^\circ$ .

По этим диаграммам легко прослеживается: во-первых, то количество влаги, которое прошло через гидрофобную прослойку, и, следовательно, может быть однозначно приписано диффузии пара, и, во-вторых, накопление влаги перед гидрофобной прослойкой, свидетельствующее о наличии в потоке компоненты иной природы.

В табл. 1 представлены скорость суммарного потока через среднее сечение колонки, вычисленная по опыту без прослойки скорость диффузии пара из опыта с гидрофобной прослойкой и скорость диффузионного потока пара, предвычисленная по закону диффузии (формула (1)).

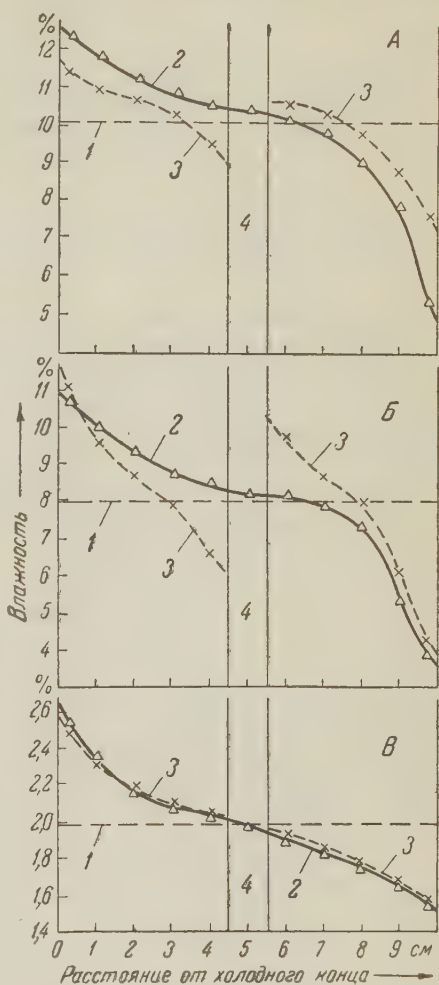


Рис. 1. Перераспределение почвенной влаги под действием градиента температуры. Три исходные влажности (А, Б и В). 1 — исходная влажность; 2 — конечная влажность в опыте без гидрофобной прослойки; 3 — конечная влажность в опыте с гидрофобной прослойкой; 4 — гидрофобная прослойка

Таким образом, принятая методика позволила экспериментально выделить из суммарного потока влаги, передвигающейся под действием температурного градиента, его паровую компоненту, скорость движения которой в пределах ошибки опыта совпадает со значением, даваемым теорией диффузии. В расчетах теоретической скорости потока пара были использованы общепринятые значения коэффициента диффузии водяного пара, которые,

Таблица 1

	Исходн. влажность почвы, %	Скорость суммарного потока, г/см <sup>2</sup> ·сек·10 <sup>7</sup>	Скорость диффузии пара из опыта V <sub>оп</sub> , г/см <sup>2</sup> ·сек·10 <sup>7</sup>	Теор. скорость диффузии пара (формула (1)) V <sub>теор</sub> , г/см <sup>2</sup> ·сек·10 <sup>7</sup>	$\frac{V_{оп}}{V_{теор}}$
А	10,0	3,12	0,99	0,95	1,14
Б	8,0	3,05	0,96	0,87	1,10
В	2,0	0,55	0,51	0,52	0,99

как подтверждают полученные нами данные, вполне применимы к диффузии пара в почвах и грунтах.

При низких влажностях почвы поток влаги, движущейся в ней под влиянием градиента температуры, является по своей природе пародиффузионным. Об этом свидетельствуют совпадение кривых влажности в опытах с

прослойкой и без нее (рис. 1 В) и расчетные данные строки В табл. 1. При более высоких влажностях почвы в рассматриваемом потоке возникает другая компонента, для которой гидрофобная прослойка является препятствием. В передвижении этой компоненты несомненно принимает участие жидкая фаза, однако конкретный характер этого участия требует дальнейшего выяснения.

Агрофизический научно-исследовательский институт  
Академии сельскохозяйственных наук  
им. В. И. Ленина

Поступило  
20 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> J. M. Kuzmak, P. J. Sereda, Soil Sci., 84, № 4, 419 (1957); 84, № 5, 291 (1957). <sup>2</sup> R. L. Rollins, M. G. Spangler, Don Kirkham, Highway Res. Board, Proc. of 33 Ann. Meet, 1954, p. 492. <sup>3</sup> Б. В. Дерягин, М. К. Мельникова, Вопросы агрономической физики, Л., 1957. <sup>4</sup> J. Philip, D. A. de Vries, Am. Geophys. Union Trans., 38, № 2, 222 (1957). <sup>5</sup> C. J. Gurr, T. J. Marshall, J. T. Hutton, Soil Sci., 74, № 5, 335 (1952). <sup>6</sup> S. A. Taylor, L. Cavazza, Soil Sci. Soc. Am. Proc., 18, № 4, 351 (1954). <sup>7</sup> D. A. de Vries, Trans. IV Intern. Congr. of Soil Sci., 2, 38 (1950).



А. К. ГЕЙНРИХ

## ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ВЕРТИКАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КОПЕПОД В ЦЕНТРАЛЬНОЙ ЧАСТИ ТИХОГО ОКЕАНА

(Представлено академиком А. А. Григорьевым 17 II 1960)

Нами рассматривается распределение копепод в центральной части Тихого океана, находящейся в пределах тропической биогеографической области.

Материалом послужили вертикальные ловы планктона по слоям: 0—25, 25—50, 50—100, 100—200 и 200—500 м, сделанные сетью Джеди океанской модели (диаметр входного отверстия 80 см, мельничное сито № 38) в 25-м и 26-м рейсах «Витязя». Исследованы станции (рис. 1), взятые в период с 23 до 1 часа и в период с 11 до 13 час., с целью охарактеризовать распределение копепод при их максимальном подъеме и максимальном опускании. Судя по исследованным мною в Курасио суточным миграциям тропических копепод, максимальные подъем и опускание у большинства видов приходится именно на эти часы.

Предварительно было изучено распределение каждого из 40 исследованных видов в отдельности. Численность его на станции в слое 0—500 м принята за 100%. Вычислено, какая часть популяции находится в каждом из исследованных слоев. Сопоставление вертикального распределения копепод на разных станциях, взятых в пределах вод разных структур, а также в разные сезоны (летом по  $154^{\circ}$  в. д. и зимой северного полушария по  $174^{\circ}$  з. д. и по  $172^{\circ}$  в. д.), показало стойкость некоторых особенностей их вертикального распределения и позволило на этом основании выделить описываемые ниже основные типы. Данные были осреднены по каждому виду для всех ночных и всех дневных станций в отдельности. Сходные по вертикальному распределению виды объединены в рассматриваемые ниже основные типы. Для их характеристики на рис. 2 представлено среднее распределение, характерное для всей группы перечисленных в тексте видов каждого типа. Площадь прямоугольника на рисунке для данного слоя соответствует части популяции в процентах, находящейся в данном слое, по отношению к численности популяции в слое 0—500 м, ширина прямоугольника соответствует концентрации рачков в этом слое в процентах (к общей численности в слое 0—500 м) в  $1 \text{ м}^3$ .

В центральной части Тихого океана могут быть выделены следующие основные типы вертикального распределения копепод.

1. Приповерхностные виды. Они представлены различными видами сем. Pontellidae. Наиболее многочисленными и часто встречающимися в исследованном районе являются *Pontella tenuiremis*, *P. fera*, *P. princeps*, *Labidocera detruscata* (<sup>1</sup>). Обнаруживаются они как в дневное, так и в ночное время при облове верхних 30 см воды горизонтальными орудиями лова. В более глубоких слоях почти отсутствуют.

2. Виды верхней части поверхностной зоны. Основная часть популяции сосредоточена как в ночное, так и в дневное время в верхних 100 м, у некоторых видов — в верхних 50 м. Максимальная концентрация в пределах верхних 100 м на разных станциях может



быть в разных слоях. Но часто она в ночное время наблюдается в слое 0—25 или 25—50 м. У некоторых видов и в дневное время максимальная концентрация находится в слое 0—25 м. У ряда видов суточные миграции выражены достаточно четко, у других они на данном материале не обнаружены. Важнейшими представителями этого типа являются *Undinula darwinii*, *Euchaeta marina*, *Scolecithrix danae*, *Pontellina plumata*, *Acartia negligens*, *Acrocalanus monachus*, *A. longicornis*, *A. gracilis*, *Calocalanus pavo*, *C. plumulosus*, *Candacia aethiopica*. Виды этого типа в приповерхностном слое воды ловятся редко и в очень малом по сравнению с понтеллидами числе. Возможно, что очень сильное освещение этих слоев является

для них препятствием. Видами, чаще других попадающими в горизонтальные поверхностные ловы и поэтому очевидно, ближе поднимающимися к поверхности, являются *Euchaeta marina* и *Undinula darwinii*.

3. Виды нижней части поверхностной зоны. Основная часть популяции всегда находится в слоях 100—200 и 200—500 м. В верхних 100 м и в слоях 500—1000 1000—2000 особи этих видов встречаются, но в сравнительно малом числе. Типичные представители — *Scolecithrix bradyi*, *Haloptilus longicornis*, *Euaetideus giesbrechti*, *Temoropia mayumbaensis* и *Calanus tenuicornis*. Суточные миграции у видов этого типа выражены очень слабо. Несколько большая часть популяции в ночное время поднимается в слой 50—100 м у *Calanus tenuicornis*, *Temoropia mayumbaensis* и *Scolecithrix bradyi*. Но у всех видов максимальная концентрация, как правило, и в ночное, и в дневное время находится в слое 100—200 м, в не-

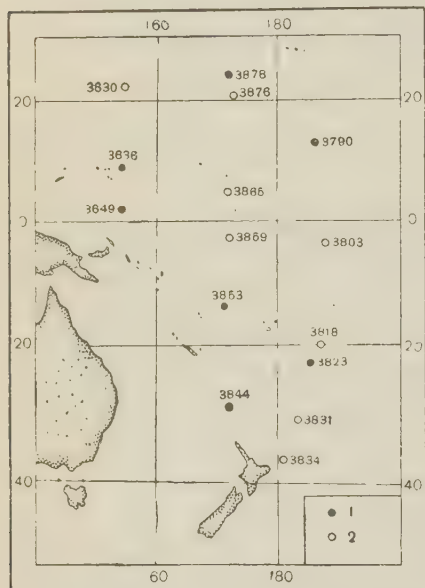


Рис. 1. Расположение исследованных станций. 1 — станции, сделанные в период 23—1 час, 2 — в 11—13 час.

которых случаях она наблюдалась в 200—500 м, и только иногда в районе экваториальной дивергенции в слоях выше 100 м.

Несколько особое положение занимает *Mesocyclops clausi*: максимальную концентрацию она, как виды 2-го типа, имеет в пределах верхнего 100-метрового слоя, а именно, в слое 50—100 м, но в слое 100—200 м у нее находится еще большая часть популяции, что говорит о близости ее к видам 3-го типа. Возможно, что естественная граница между максимумами численности видов 2-го и 3-го типа проходит несколько выше 100 м. Ввиду большой протяженности слоя облова 50—100 м она не могла быть обнаружена. В таком случае *M. clausi* следует отнести к 3-му типу.

4. Виды поверхностной зоны с большой амплитудой суточных миграций. Основная часть популяции находится в любое время суток в пределах верхних 200 м. В более глубоких слоях количество резко уменьшается. В дневное время принадлежащие к этой группе виды: *Nannocalanus minor*, *Lucicutia flavicornis*, *L. ovalis*, *Heterorhabdus papilliger*, *Candacia bispinosa* — концентрируются в нижней части поверхностной зоны, в слое 100—200 м, а ночью максимальная концентрация смещается в слой 25—50 м (у *L. flavicornis* в слой 0—25 м).

5. Батипелагические виды. Эти виды совершают большие суточные миграции, перемещаясь из верхних слоев поверхностной зоны

в глубоководную. *Pleuromamma abdominalis* и *P. gracilis* в полуденные часы отсутствуют в верхних 100 м и в пределах изученных 500 м максимальную концентрацию имеют в слое 200—500 м. Вероятно, опускание происходит в еще более глубокие слои, так как в период 15—18 час. в слоях 500—1000 м и 1000—2000 м обнаружены большие концентрации *P. gracilis* и *P. abdominalis*. В полуночные часы максимальная концентрация этих видов находится в пределах верхних 100 м. *P. xiphius*\* в полуденные часы имеет такое же распределение, как два рассмотренные выше вида, но ночью имеет максимальную концентрацию в нижней части поверхностной зоны, в слое 100—200 м.

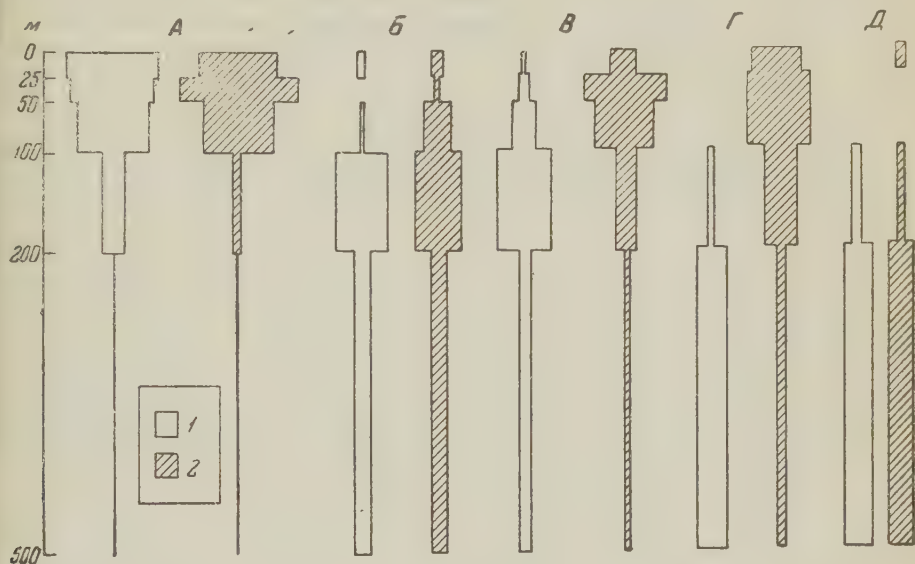


Рис. 2. Основные типы вертикального распределения копепоид. А — виды верхней части поверхностной зоны, Б — виды нижней части поверхностной зоны, В — виды поверхностной зоны с большой амплитудой суточных миграций, Г — батипелагические виды, Д — глубоководные виды. 1 — дневное распределение, 2 — ночное. Объяснения в тексте

6. Виды глубоководной зоны. Особенности распределения этих видов могут быть выяснены лишь после изучения проб, собранных из слоев глубже 500 м. В нашем материале мы встречаемся только с верхней очень малочисленной частью популяции видов глубоководной зоны. Они заходят в переходный горизонт, т. е. в слой 200—500 м, иногда в 100—200 м и очень редко единичными экземплярами встречаются выше. Наиболее многочисленными и часто встречающимися среди видов этого типа являются *Gaetanus miles*, *Haloptilus oxucephalus*, *Lucicutia clausi*, *Phyllopus helgae*.

Обращают на себя внимание особенности вертикального распределения копепоид в тропической области по сравнению с умеренной и полярной. В тропической области появляется группа видов, связанная с приповерхностными слоями воды (несколько сантиметров от поверхности). Естественно, что такая группа не могла бы существовать в умеренной и полярной областях из-за сильного охлаждения, а в некоторых районах и замерзания верхних слоев воды.

В верхнем 500-метровом слое воды в бореальной области обитают виды эпипланктонные, т. е. сосредоточенные летом в верхних слоях поверхностной зоны, а зимой равномерно распределяющиеся по всей поверхностной зоне, и виды батипелагические, т. е. совершающие суточные или сезонные миграции из поверхностной зоны в глубоководную, и наоборот. Эти послед-

\* На рис. 2 среднее для типа распределение дано по *P. gracilis* и *P. abdominalis*.

ние, т. е. батипелагические виды с большими сезонными миграциями, имеют наиболее важное значение в жизни планктонного сообщества средних и высоких широт. Видов, которые бы всегда имели максимальную численность в нижней части поверхностной зоны, в бореальной области нет. В тропической области большое значение имеют виды верхней и нижней части поверхностной зоны, тогда как роль батипелагических видов сравнительно невелика.

Вероятно, эти различия обусловлены двумя важнейшими причинами. Во-первых, воды умеренной области подвержены большим сезонным изменениям, при этом воды поверхностной зоны (0—200 м) полностью или почти полностью перемещиваются. В результате у копепод выработалась способность совершать вертикальные миграции большой амплитуды, избегая неблагоприятных условий, но и приобретая при этом некоторую эврибионтность (в отношении к температуре, солености, освещению и к другим факторам). В тропической области стратификация водной среды выражена резко и отсутствуют столь значительные, как в умеренной области, сезонные изменения гидрологических характеристик. В силу этого планктон по вертикали стратифицирован резко, а батипелагические виды имеют меньшее значение.

Другой причиной различий могут быть особенности распределения пищевых организмов в этих областях. В тропической области в силу большей освещенности фитопланктон распространен глубже, чем в умеренной области. Кроме того, в тропической области большое значение имеют кокколитофориды, часть которых является гетеротрофными и распространяется до 2000 м<sup>(2)</sup>. Таким образом, в тропической области возможно существование групп и растительноядных копепод в нижней части поверхностной зоны без значительных суточных и сезонных миграций в верхние слои, тогда как в умеренной области в отрыве от верхних слоев их существование было бы затруднительно из-за недостатка пищи.

В пределах поверхностной зоны (0—200 м) в тропической области четко выделяются три слоя. Они отличаются максимальным развитием разных видов, хотя отдельные особи этих видов могут быть встречены во всех трех слоях. Кроме того, некоторые виды совершают закономерные миграции из одного слоя в другой. Такими слоями являются: приповерхностный — глубиной предположительно в несколько сантиметров или несколько десятков сантиметров; верхний поверхностный — от нижней границы приповерхностного слоя до глубины около 100 м; нижний поверхностный — от нижней границы верхнего поверхностного до глубины около 200 м. Этим структура поверхностной зоны в тропической области отличается от таковой в бореальной, где подобного разделения произвести не удастся. Границы между слоями нерезкие. В слое 200—500 м, как и в бореальной области, находится переходный горизонт между поверхностной и глубинной зонами.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
15 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. К. Гейнрих, Тр. Инст. океанол., **41** (1960). <sup>2</sup> F. Bernard, Rapp. t proces verbaux, réunions. Conseil perman. internat. explorat. mer, **144**, 103 (1958).



Г. И. КАРМИШИНА

**О МИКРОФАУНЕ ПЛИОЦЕНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ БАССЕЙНА  
НИЖНЕГО ТЕЧЕНИЯ р. УРАЛА**

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 16 XII 1959)

Широкий размах бурения требует надежных критериев определения возраста и корреляции плиоценовых отложений нефтеносных районов Прикаспийской впадины. Микрофауна, на вертикальном распределении которой основано расчленение плиоценовых отложений, в керне буровых скважин встречается редко или вовсе отсутствует. Поэтому изучение вертикального распределения плиоценовой микрофауны представляет как практический, так и теоретический интерес.

Микрофауна плиоценовых отложений представлена фораминиферами и, главным образом, остракодами, причем последние приобретают особое значение в связи с тем, что они присутствуют в большом количестве там, где фораминифер и других групп ископаемых организмов нет. Некоторые частные вопросы стратиграфического значения остракод междуречья Волга — Урал и бассейна нижней Камы освещены в отдельных работах (<sup>1</sup>, <sup>2</sup>). В рассматриваемом районе микрофаунистические исследования проводили В. Э. Королевич (1949—1950) и Л. В. Березуцкая (1950—1951), которые при расчленении плиоценовых отложений основывались на вертикальном распределении отдельных видов фораминифер и остракод, что, на наш взгляд, неправильно.

Нами проводились исследования вертикального распределения микрофауны в плиоценовых отложениях бассейна нижнего течения р. Урала по материалам скважин, пробуренных трестом Казнефтеразведка в 1954 г. и экспедицией Всесоюзного аэро-геологического треста в 1956 г.

В составе плиоценовых отложений рассматриваемого района выделяются акчагыльский и апшеронский ярусы. Акчагыльские отложения представлены зеленовато-серыми плотными глинами с прослоями кварцевого песка. Изредка встречаются прослой мергеля и ракушняка.

В связи с тем, что район характеризуется солянокупольной тектоникой, мощность плиоцена значительно колеблется. Наибольшая мощность акчагыла, вскрытая в районе, равна 150 м. Апшеронские отложения по литологическому составу почти не отличаются от акчагыльских и представлены такими же глинами с редкими прослоями мергеля и ракушняка; песчаные прослой имеют большую мощность (до 6—7 м), чем в акчагыле. Мощность апшерона колеблется в пределах 0—75 м. Макрофауна в этих отложениях встречается спорадически и не дает возможности проводить их детальное расчленение.

Анализ имеющегося по микрофауне изученного района материала позволил наметить общую закономерность в распределении ее по разрезу, отражающую основные этапы развития плиоценовых бассейнов и их фауны. В своих исследованиях мы придерживались схемы трехчленного деления акчагыла и апшерона (<sup>3</sup>, <sup>4</sup>).

**А к ч а г ы л ь с к и й я р у с.** Нижняя часть акчагыла мощностью 12—40 м, соответствующая нижнему подъярусу, характеризуется присутствием большого количества переотложенных верхнемеловых фораминифер



и находящихся *in situ* остракод *Cyprideis littoralis* Brady, *Loxoconcha aktschagylica* Mand. (in litt.) и фораминифер *Rotalia ex gr. beccarii* (L.), *Nonion* sp. В большинстве случаев количество переотложенных форм значительно превосходит находящихся *in situ*. Иногда последние отсутствуют, и переотложение можно определить по смещению комплексов верхнемеловых фораминифер различного возраста. Наличие переотложенных верхнемеловых, нижнемеловых и верхнеюрских фораминифер, реже остракод отмечалось нами в нижних горизонтах акчагыла соседних районов (оз. Индер и др.). Трансгрессирующий акчагыльский бассейн размывал массивы различных по возрасту пород, вместе с которыми происходило переотложение содержащейся в них микрофауны.

К среднему акчагылу мы относим часть разреза мощностью 40—80 м, характеризующуюся разнообразным комплексом остракод и присутствием фораминифер. Из остракод здесь встречены: *Loxoconcha aktschagylica* Mand. (in litt.), *L. eichwaldi* Liv., *L. aff. tamarindus* (Jones), *Candona contorta* Suz., *C. uschakensis* Mand. (in litt.), *C. schubinae* Mand. (in litt.), *C. sulakensis* Mand. (in litt.), *C. convexa* Liv., *C. combibo* Liv., *Limnocythere alveolata* Suz., *L. tenuireticulata* Suz., *L. tschapylyginae* Suz. (in litt.), *L. luculenta* Liv., *Leptocythere gubkini* Liv., *L. circumsulcata* Suz., *Eucythere naph-tatscholana* (Liv.), *Cyprideis littoralis* Brady и др. Из фораминифер определены редкие представители р.р. *Bolivina*, *Elphidium*, *Nonion*, *Cassidulina*, *Discorbis*, *Rotalia*.

Верхний акчагыл условно выделяется нами по резкому обеднению комплекса остракод, при этом отдельные виды встречаются иногда в массовом количестве. Чаще всего наблюдается скопление раковинок лимноцитер и эуцитер, реже *Cyprideis littoralis* Brady и представителей р. *Candona*. Появление этих эвригалинных форм соответствует изменению солевого режима бассейна в сторону опреснения, начавшегося уже в верхнем акчагыле. Мощность верхнего акчагыла равна 0—30 м.

Интересно отметить, что подобную закономерность можно наблюдать в схеме, построенной А. В. Сузиным<sup>(5)</sup> по остракодам для акчагыльских отложений р. Аксай Восточного Предкавказья. Выделенные им «отделы» мы будем называть горизонтами. Первый из них характеризуется присутствием почти одних пресноводных форм; второй — *Leptocythere circum-sulcata* Suz. и богатой фауной других акчагыльских форм; третий горизонт отличается от второго только присутствием *Leptocythere gubkini* Liv.; последняя присутствует и в четвертом горизонте, наряду с другими, чаще всего пресноводными, формами. Вероятнее всего, что нижний горизонт соответствует нижнему подъярису акчагыла по схеме его трехчленного деления, второй и третий — среднему акчагылу и четвертый — верхнему.

Таким образом, отмеченная закономерность распределения микрофауны в разрезе акчагыльских отложений позволяет наметить три основных этапа ее развития, подобно тому как это отмечает К. А. Ализаде<sup>(3)</sup> для акчагыльских пелеципод Азербайджана. Первый этап, соответствующий нижнему акчагылу, характеризуется появлением и расселением акчагыльских остракод и фораминифер. В среднем акчагыле (второй этап) наблюдается их пышный расцвет. В верхнем акчагыле (третий этап) намечается резкое обеднение микрофауны, связанное с сокращением площади бассейна и его опреснением. Здесь обитали главным образом эвригалинные формы остракод и редкие фораминиферы.

**А п ш е р о н с к и й я р у с.** Граница акчагыла с апшероном по микрофауне в большинстве случаев неясна, что объясняется переходным характером комплекса остракод между верхним акчагылом и нижним апшероном. Эти «переходные» слои мощностью иногда до 30 м характеризуются присутствием эвригалинных форм, встречающихся как в акчагыле, так и в апшероне: *Eucythere naph-tatscholana* (Liv.), *E. urticulata* (Liv.), *Cyprideis littoralis* Brady, *Limnocythere pliocenica* Suz., *Rotalia ex gr. Beccarii* (L.) и др. В связи с этим нижеапшеронские отложения большей частью трудно

делимы по микрофауне от верхнего акчагыла. В некоторых случаях нижний апшерон выделяется достаточно ясно. К нему мы относим часть разреза, мощностью до 30 м, охарактеризованную обедненным комплексом остракод, состоящим из малочисленных выходцев их акчагыльского бассейна: *Eucythere naphhtatscholana* (Liv.), *Cyprideis littoralis* Brady, *Limnocythere tenuireticulata* Suz., *Caspiocypris candida* (Liv.) и др. и типично апшеронских форм: *Caspiella acronasuta* (Liv.), *C. liventalina* (Evl.). В зоне сильно сокращенных мощностей (на сводах куполов) нижний апшерон не выделяется. Граница между нижним и средним апшероном по микрофауне более резкая, чем между верхним акчагылом и нижним апшероном.

Средний подъярус апшерона характеризуется богатым и разнообразным комплексом остракод, имеющим типично апшеронский облик. Это в основном: *Leptocythere multituberculata* Liv., *L. prawoslawlevi* Schw., *L. apschemonica* Suz., *L. ex gr. cellula* Liv., *L. bosqueti* Liv., *L. pirsagatica* Liv., *L. quinquetuberculata* Schw., *L. rostrata* Liv., *Cytherissa bogatschovi* (Liv.), *Loxococoncha petasus* Liv., *L. babazananica* Liv., *L. eichwaldi* Liv., *Caspiocypris rotulata* (Liv.), *C. filona* (Liv.), *C. elongata* (Schw.), *Caspiella acronasuta* (Liv.), *C. liventalina* (Evl.), *Limnocythere acristata* Schw., *Eucythere naphhtatscholana* (Liv.). Мощность этой части разреза равна 20—50 м.

Присутствие верхнего апшерона на рассматриваемой территории достоверно не установлено. Имеется предположение о присутствии его в наиболее погруженных межкупольных участках.

Таким образом, коротко об истории развития фауны остракод апшерона рассматриваемого района можно сказать следующее. В нижнеапшеронском ярусе продолжают жить представители верхнеакчагыльского бассейна, переносящие сильное опреснение. Это остракоды *Eucythere naphhtatscholana* (Liv.), *Cyprideis littoralis* Brady, *Limnocythere tenuireticulata* Suz., *Caspiocypris caudina* (Liv.) и фораминиферы *Rotalia ex gr. beccarii* (L.). Здесь появляются также типично апшеронские представители остракод, главным образом из р. *Caspiella*, являющиеся потомками пресноводной фауны, приспособившимися к морским сильно опресненным условиям. В среднеапшеронское время этот бассейн имел кратковременную связь с Черноморским бассейном, в результате чего площадь распространения апшеронского бассейна увеличилась, а соленость вод его повысилась<sup>(4)</sup>. Создались более благоприятные условия для развития фауны и, в частности, остракод. В среднеапшеронском бассейне были широко распространены многочисленные хорошо скульптурированные остракоды из р.р. *Leptocythere*, *Loxococoncha*, *Cytherissa*, крупные формы *Caspiocypris*, *Caspiella*, а также представители р.р. *Cythereis*, *Advenocypris*, *Eucythere*. В верхнем апшероне наблюдалось снова опреснение и резкое обеднение фауны остракод. Верхнеапшеронская ассоциация остракод состоит из отдельных малочисленных представителей среднеапшеронского комплекса. Здесь присутствуют остракоды из р.р. *Caspiella*, *Eucythere* и угнетенные формы р.р. *Leptocythere*, *Cythereis* и др.

Необходимо отметить, что выявленная закономерность вертикального распределения микрофауны является наиболее общей, находящейся в тесной связи с основными этапами развития плиоценовых бассейнов. Более детальная картина распределения микрофауны в разрезе очень сложная и нестроя, отражающая фациальную приуроченность остракод, зависимость распределения их от грунта, солености, течений, освещенности, взаимоотношений с другими группами организмов и т. д. Дно акчагыльского и апшеронского бассейнов представляло собой в каждый отдельный отрезок времени своеобразную мозаику биоценозов. Поэтому разновозрастные слои чаще всего не содержат одних и тех же видов остракод, а разновозрастные слои часто содержат одинаковые формы эвригалинных остракод, являющихся показателем сходных фациальных условий. Как показывает фактический материал, сходные комплексы микрофауны появляются на различных стратиграфических уровнях. Например, в пределах среднего акчагыла

некоторых разрезов встречаются прослои с обедненной микрофауной, где присутствуют личинки остракод, единичные *Loxosconcha aktschagylic* Mand. (in litt.), *Rotalia ex gr. beccarii* (L.). Эта ассоциация форм напоминает комплекс нижеакчагыльских остракод рассматриваемого района. Очень часто по всему разрезу плиоцена в различных его частях встречаются скопления *Cyprideis littoralis* Brady, *Eucythere naphtatscholana* (Liv.) и другие эвригалинных форм, пышно развивавшихся, очевидно, в наиболее оптимальных участках бассейна. В пределах апшеронского яруса типичные для него *Caspiella acronasuta* (Liv.) и *C. liventalina* (Evl.) встречаются массовыми скоплениями и в нижнем, и в среднем, и в верхнем подъярусах. Поэтому выделение горизонтов по отдельным видам остракод внутри подъярусов возможно только для топотипических разрезов.

Следовательно, состав комплекса микрофауны отдельных подъярусов может изменяться, один вид замещать другой, но общий характер комплексов и их распределение по разрезу подчиняются общей закономерности, отражающей основные этапы развития плиоценовых бассейнов.

Для разработки детальной стратиграфической схемы плиоценовых отложений Прикаспийской впадины необходимо дальнейшее монографическое изучение фауны и, в частности, остракод, их морфологии и филогении, фауниальной приуроченности и местных особенностей вертикального распространения в каждом отдельном районе.

Научно-исследовательский институт геологии  
Саратовского государственного университета  
им. Н. Г. Чернышевского

Поступило  
11 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Г. Камышева-Елпатьевская, В. В. Спирина, Уч. зап. Саратовск. гос. унив., **45**, в. геол., **14**, 63 (1955). <sup>2</sup> К. Н. Негадаев-Никонов, Уч. зап. Кишневск. унив., **25**, 47 (1957). <sup>3</sup> К. А. Ализаде, Акчагыльский ярус Азербайджана, Баку, 1954. <sup>4</sup> В. П. Колесников, Палеонтология СССР, **10**, ч. III, в. I (1950). <sup>5</sup> А. В. Сузин, Остракоды третичных отложений Северного Предкавказья, 1956.



ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Н. П. КУЛЬКОВ

**НОВЫЙ РОД СПИРИФЕРИД ИЗ ЭЙФЕЛЬСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ  
СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО СКЛОНА САЛАИРА**

(Представлено академиком А. Л. Яншиным 29 I 1960)

В обширных коллекциях, собранных автором в 1953—1954 гг. из девонских отложений северо-восточного склона Салаира и частично дополненных сборами Р. Т. Грациановой (1949 г.), часто встречаются весьма характерные раковины внешне ретциевидного облика, принадлежащие новому роду из семейства спириферид, названному нами *Retzspirifer*.

Данный род на Салаире представлен одним видом *Retzspirifer uriensis* sp. n. и его разновидностью *dichotoma*, которые наибольшее распространение имеют в мамонтовских слоях и пестеревских известняках\* верхне-эйфельского возраста, иногда образуя целые скопления. Они часто сопровождаются характерной для мамонтовских слоев *Lazutkinia mamontovensis* (Laz.). Единичные экземпляры *R. uriensis* встречаются в нижнеэйфельских салаиркинских слоях, ассоциируя там с представителями родов *Productella* Hall и *Emanuella* Hall. Ниже дается описание этой своеобразной формы.

Род *Retzspirifer* Kulkov, gen. n.

Типовой вид. *Retzspirifer uriensis* sp. n., эйфельский ярус (пестеревские известняки) северо-восточного склона Салаира.

Д и а г н о з. Раковина достигает крупных размеров, умеренно выпуклая, почти равносторчатая, с коротким замочным краем. Замочные углы полого округленные. Синус и возвышение слабо развиты или отсутствуют. Поверхность раковины покрыта грубыми радиальными ребрами, простыми или дихотомирующими. Микроскульптура в виде тонких радиальных струек.

Внутри брюшной створки развиты зубные пластины, в спинной створке — струйчатый замочный отросток; круры — опирающиеся на дно створки в примакушечной ее части.

С р а в н е н и я. Наибольшее сходство описываемый род обнаруживает с родом *Theodossia* Nalivkin, от которого отличается более грубыми, округлыми, обычно менее многочисленными ребрами, слабо развитой ареей, наличием радиальной микроскульптуры и иным внутренним строением, в чем мы имели возможность убедиться, пришлифовав экземпляры *Theodossia anossofi* (Vern.), var. *laticostata* Krest. из евлановских слоев Русской платформы, которые были любезно переданы нам для исследования Е. А. Ивановой (см. рис. 2 Б). У рода *Theodossia* Nal. отсутствуют струйчатый замочный отросток и круры, опирающиеся на дно створки.

Некоторое внешнее сходство новый род имеет с обычно вместе встречающимся родом *Lazutkinia* Rzon., но последний имеет высокую макушку

\* Пестеревские известняки здесь понимаются как самостоятельный горизонт верхнеэйфельского возраста в отличие от пестеревских слоев, объединявших в себе, кроме собственно пестеревских (район дер. Ново-Пестерево), еще подшандинские — нижнеэйфельские и малобачатские — кобленцские известняки.



брюшной створки, сильно развитую арею, синус в виде узкой продольной бороздки, а также зубные пластины типа дельтириальных килей, иное строение замочного отростка и массивные круральные пластины, сходящиеся у дна створки. Немногочисленными грубыми ребрами и, видимо, отсутствующей продольной синусообразной бороздкой с нашим родом особенно сходна разновидность *Lazutkinia mamontovensis*, var. *crassicostata* Ržop. (1), однако по всем другим признакам она резко отличается.

**Состав рода и распространение.** К роду относятся виды: *Retzispirifer uriensis* sp. n. и *R. schmidtii* (Stuckenberg). Первый из них встречается в эйфельском ярусе северо-восточного склона Салаира, второй — в живетском ярусе Минусинской котловины.

### *Retzispirifer uriensis* sp. n.

Рис. 1а — г

**Голотип.** Томский политехнический институт, 206к (1), пестеревские известняки северо-восточного склона Салаира, дер. Ново-Пестерево левый берег р. Ур, в 300 м вниз по реке от моста.

**Описание.** Раковина ретциевидная, небольших и средних размеров, обычно развитая по длине, округленно-пятиугольного или округленного очертания, груборебристая, почти равносторчатая, с очень коротким замочным краем и слабо развитыми или отсутствующими синусом и возвышением.

Брюшная створка обычно более выпуклая, чем спинная, с загнутой низкой макушкой, приближенной к макушке противоположной створки. Арея слабо выраженная, неясно ограниченная. Дельтириальное отверстие треугольное, открытое, широкое, занимающее большую часть ареи. Синус обычно выражен слабо (в виде срединной уплощенности створки) или отсутствует.

Спинная створка равномерно-выпуклая. Макушка низкая, широкая, загнутая. Арея не выражена. Нототириальное отверстие открытое. Возвышение либо слабо развито у переднего края, либо довольно ясное, но низкое и плоское на всем протяжении от макушки до переднего края, либо отсутствует.

Поверхность раковины покрыта резкими, округленными ребрами в количестве 17—22 на каждой створке. Микроскульптура в виде тонких радиальных, иногда дихотомирующих струек по всей поверхности створок (рис. 1 г). Иногда наблюдаются резкие концентрические следы нарастания. Вещество раковины волокнистое.

Внутри брюшной створки присутствуют расходящиеся тонкие зубные пластины, не продолжающиеся ниже замочного края. Зубы массивные. В спинной створке развит струйчатый замочный отросток (гребневидный миофор). Круральные пластины опираются на дно створки лишь в примакущечной части раковины, иногда сливаясь и образуя септу (рис. 2 А).

**Сравнения и замечания.** К описываемому виду близок *Retzispirifer schmidtii* (Stuck.) из бейских слоев живетского яруса Минусинской котловины, относившийся ранее к роду *Theodossia* Nal. (2). Изучение внутреннего строения и внешних признаков образцов этой формы показало ее принадлежность к роду *Retzispirifer*. Вид *R. uriensis* sp. n. отличается от нее меньшим количеством ребер, слабо выраженной ареей и более загнутой, низкой макушкой брюшной створки.

Среди имеющихся экземпляров рассматриваемого вида имеются такие, у которых срединные и боковые ребра на каждой створке часто дихотомизируют, а иногда даже разветвляются на три ветви. Эти экземпляры обособляются от типичных представителей как разновидность *Retzispirifer uriensis*, var. *dichotoma* gen., sp. et var. n.



Рис. 1. *Retzispirifer uriensis* gen. et sp. n. Голотип. Северовосточный склон Салаира, пестеревские известняки, дер. Новопестерево, левый берег р. Ур. *а* — с брюшной створки, *б* — со спинной створки, *в* — вид сбоку (нат. вел.); *г* — микроскульптура (5×)



Распространение. Мамонтовские слои: р. Ур у нижнего конца р. Ново-Пестерево (9 экземпляров); окрестности г. Гурьевска у пос. Акачкино (16 экземпляров); пестеревские известняки: окрестности г. Гурь-

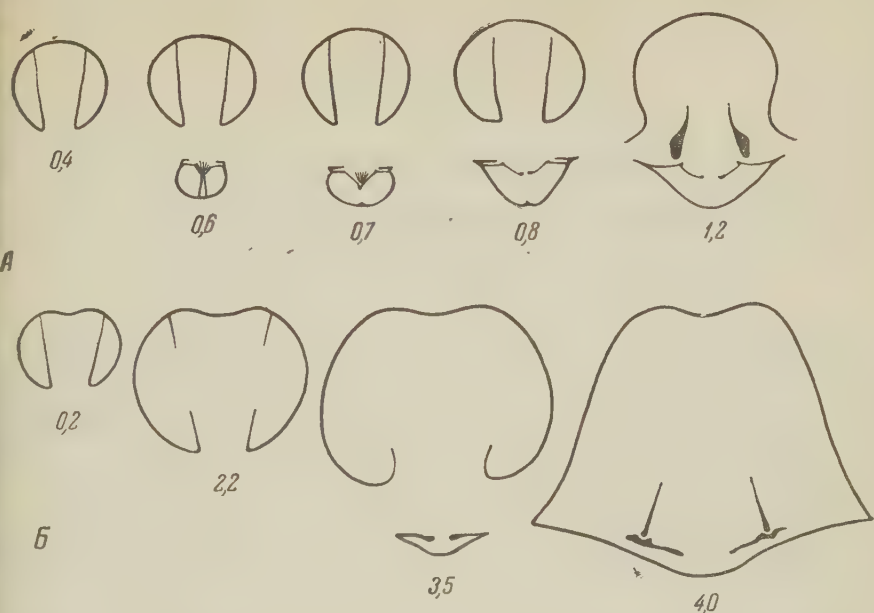


Рис. 2. А — *Retzispirifer uriensis* gen. et sp. n. Северо-восточный склон Салаира, мамонтовские слои, окрестности г. Гурьевска у пос. Акарачкино. Серия поперечных срезов примакушечной части раковины (4×). Б — *Theodossia anosofi* (Vern.), var. *laticostata* Krest. Русская платформа, евлановские слои, Орловская обл., с. Круток, р. Труды. Серия поперечных срезов примакушечной части раковины (4×). Цифры под каждым изображением указывают на расстояние среза от макушки в миллиметрах

евска, левый берег р. Салаирки (28 экземпляров); салаиркинские слои: окрестности г. Гурьевска, неподалеку от карьера у железнодорожного моста через р. Салаирку (1 экземпляр).

Институт геологии и геофизики  
Сибирского отделения  
Академии наук СССР

Поступило  
18 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> М. А. Р ж о н с н и ц к а я, Тр. Всесоюз. научно-иссл. инст., 1952. <sup>2</sup> М. А. Р ж о н с н и ц к а я, Полевой атлас характерных комплексов фауны и флоры девонских отложений Минусинской котловины, М., 1955.



М. Ф. ТЕРНОВСКИЙ и А. И. ТЕРЕНТЬЕВА

## РОЛЬ ПРИВИВОК В ПОВЫШЕНИИ СКРЕЩИВАЕМОСТИ ВИДОВ *Nicotiana*

(Представлено академиком Н. В. Цициным 24 XII 1959)

Среди предложенных и разработанных И. В. Мичуриным методов преодоления нескрещиваемости генетически отдаленных форм особое место занимает метод предварительного вегетативного сближения, основанный на направленном сближении физиологических особенностей скрещиваемых компонентов, которое уменьшает биологическое несоответствие соединяемых гамет. Этим методом И. В. Мичурин получил более 100 новых сортов и гибридов между различными видами и родами плодовых и ягодных культур. Советские селекционеры с большим успехом использовали этот метод при отдаленных скрещиваниях в роде *Solanum* (<sup>2-4</sup>, <sup>6</sup>, <sup>10</sup>), при скрещивании пшеницы и элимуса (<sup>5</sup>), при межвидовой гибридизации тыкв (<sup>10</sup>).

Нами этот метод был применен для преодоления нескрещиваемости видов *Nicotiana*. Первой комбинацией была гибридизация *N. tabacum* + *N. alata*.

*N. alata* представляет большой практический интерес вследствие наличия у него комплексного иммунитета к ряду инфекционных заболеваний поражающих табак. Филогенетически этот вид является достаточно отдаленным от табака, и систематики всегда относили табак и *N. alata* в различные секции. В соматических клетках табака имеется 48 хромосом, а *N. alata* 18 хромосом. Скрещивание этих видов удастся с большим трудом. Завязавшиеся коробочки после гибридизации нередко опадают до созревания. Полученные гибридные семена в подавляющем большинстве случаев представляют собой пустые семенные оболочки без зародыша и эндосперма. Гибридов *N. alata* × *N. tabacum* до сих пор никому не удалось получить.

Результаты работ по вегетативному сближению *N. tabacum* и *N. alata* приведены в табл. 1.

Привой табака использовался в фазе рассады приблизительно за 10 дней до ее созревания, т. е. до ее годности к посадке. Рассада была длиной 3—6 см и имела 4—6 листочков. Растения подвоя *N. alata* высаживались возможно раньше в грунт и к моменту прививки, т. е. через 1,5—2 мес. после посадки, хорошо укреплялись, развивали большую ассимиляционную поверхность, некоторые из них зацветали. После прививки привои защищались от прямых солнечных лучей и над ними создавалась небольшая влажная камера. При дальнейшем росте ассимиляционная поверхность привоя (табака) по возможности удалялась полностью, а у подвоя она развивалась. На кастрированные цветы табака наносилось возможно больше пыльцы отцовского вида. Пестики закрывались от посторонней пыльцы предохранителями из папиросной бумаги. Полученные нами результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Произведенное до скрещивания вегетативное сближение посредством прививок материнской формы *N. tabacum* на отцовскую *N. alata* дало быстрые результаты: из 8 гибридных комбинаций в 2 случаях установлено положительное влияние прививок, в 4 случаях — отрицательное и в 2 случаях результаты вегетативного сближения не отличались от контро-

Таблица 1

Линей- но- к	№№ гибридов	Материнская форма табака	Способ выращивания в год скрещивания		Высеяно гибридных семян, г	Получено растений $F_1$	Число ра- стений $F_1$ на 1 г се- мян
			на собст- венных корнях	на подвое			
321	4	Герцеговина 395	+	—	0,04	3	75
322	7	То же	—	+	0,08	11	137
323	11	Гольд лиф 1814	+	—	0,34	35	103
324	12	То же	—	+	0,34	17	50
325	13	Берлей 2293	+	—	0,23	23	100
326	14	То же	—	+	0,27	7	26
327	21	Арктика 2443	+	—	0,18	12	67
328	22	То же	—	+	0,18	8	44
329	26	Трапезонд 214 (к 2633)	+	—	0,43	6	14
330	27	То же	—	+	0,43	6	14
332	34	Дюбек Е 39	—	+	0,23	14	61
333	49	Трапезонд × Дюбек, иммунный к мозаике	+	—	0,40	14	35
334	50, 63, 64	То же	—	+	0,97	14	14
337	1	Трапезонд 214 (к 2633)	+	—	0,50	13	26
339	3	Прама 2243	+	—	0,13	3	23
340	9	Парагвай 2260	+	—	0,20	3	15
341	10	Бонанза	+	—	0,12	4	33
342	17	Хатано 1100	+	—	0,31	4	13
343	20	Гавана 1415	+	—	0,42	46	110
344	23	Деметра 2577	+	—	0,43	6	14
345	24	Трапезонд 284	+	—	0,25	8	32
346	35	Коннектикут 579	+	—	0,29	5	17
347	19	То же	—	+	0,17	9	53
348	76	Трапезонд × × Дюбек	—	+	0,11	3	27
349	77	Американ 315	—	+	0,12	6	50
351	137a	То же	+	—	0,06	3	50

Здесь, возможно, сказалось влияние сортовых особенностей табака. Судя по средним величинам по всем 8 комбинациям, предварительное вегетативное сближение привело к уменьшению скрещиваемости.

Этот итог противоречит всем данным, известным в литературе. Он, возможно, объясняется тем, что привои для предварительного вегетативного сближения использовались уже достаточно развитые, с сложившейся наследственностью и поэтому сблизить биологические различия скрещиваемых форм у них не представлялось возможным.

2. Более благоприятные для увеличения скрещиваемости результаты дал подбор материнских форм табака. Сравнение проведено при выращивании матери на своих корнях. Отдельные сорта *N. tabacum* обладают явно повышенной скрещиваемостью с *N. alata*. К ним нужно отнести Герцеговину 395, Гавану 1415, Гольд лиф 1814, Берлей 2293.

3. Иммунный к табачной мозаике Трапезонд 214 и комплексно-иммунный к мозаике и мучнистой росе сорта *N. tabacum* (Трапезонд × Дюбек, Американ 315) обладали пониженной скрещиваемостью с *N. alata*. Этот результат был подтвержден специальными работами 1957, 1958 гг. Иммунитет к указанным болезням включен в комплекс отличий табака от дикого вида *N. glutinosa*. По-видимому, это и обусловило значительно большую несовместимость гамет обоих видов.

Работы по предварительному вегетативному сближению были проведены также при гибридизации *N. rustica* (махорка) × *N. glauca*. Дикий вид *N. glauca* обладает рядом полезных признаков — выдающейся холодостойкостью, наличием алкалоида анабазина (доминирующий признак) и иммунитетом к ряду заболеваний. Скрещивание с махоркой удастся с большим

трудом и впервые было осуществлено М. Ф. Терновским в 1932 г. Гаметы махорки имеют по 24 хромосомы, а *N. glauca* 12 хромосом.

При предварительном вегетативном сближении *N. rustica* с *N. glauca* привой (*N. rustica*) использовался только в фазе проростков без семядолей или в фазе семядольных листочков, а подвой (*N. glauca*) — в фазе растений в возрасте 5—6 месяцев, высотой 25—40 см. Над привоем прикреплялась короткая пробирка с влажной ватой и полоской фильтровальной бумаги, что обеспечивало высокую влажность, необходимую для срастания привоя и подвоя. Все прививки производились в теплице, прижившиеся прививки высаживались из горшков в грунт.

Таблица 2

Материнское растение	Кастрировано и опылено цветков	Получено корочек	Вес семян, г	Вес семян на 1 корочку, мг	Число гибридных растений		
					всего	на 1 корочку	на 1 г семян
Хмеловка на своих корнях	192	121	0,75	6,20	1	0,01	1,3
Хмеловка на своих корнях после 4 генераций выращивания привоем на <i>N. glauca</i>	495	429	2,55	5,94	18	0,04	7,1
Хмеловка, привитая на <i>N. glauca</i>	219	194	1,33	6,68	20	0,10	15,0
Хмеловка, привитая на <i>N. glauca</i> пятой семенной генерации	253	219	1,45	6,62	21	0,10	14,5
Итого	1159	963	6,08	6,31	60		

В качестве материнского растения был использован стандартный сорт Хмеловка 125, который по данным Н. И. Жукова <sup>(1)</sup> проявил слабую скрещиваемость с *N. glauca*.

Схема и результаты опытов по изучению влияния предварительного вегетативного сближения на скрещиваемость махорки и *N. glauca* приведены в табл. 2.

На основании результатов этих опытов можно прийти к следующим выводам:

1. Наиболее низкая скрещиваемость наблюдалась при применении материнских растений махорки, выращенных на своих корнях.

2. Наиболее высокая скрещиваемость установлена в тех случаях, когда материнским растением была махорка, привитая на *N. glauca*. Выращивание махорки в качестве привоя на *N. glauca* в течение пяти поколений не дало увеличения скрещиваемости по сравнению с выращиванием махорки на *N. glauca* в течение одного лета.

3. Махорка, выращенная на своих корнях после выращивания ее в течение четырех поколений на *N. glauca*, также дала увеличение скрещиваемости вдвое меньше, чем у махорки, привитой на *N. glauca*.

4. Этим опытом доказана полезность применения прививок для преодоления слабой скрещиваемости *N. rustica* и *N. glauca*. При использовании в качестве материнского растения махорки, ранее прививавшейся на *N. glauca*, но к моменту скрещивания выращивавшейся на своих корнях скрещиваемость возрастала в 5,5 раз (по количеству гибридных растений на 1 г семян), а при гибридизации с привоями махорки на *N. glauca* — в 11 раз.



Большой интерес представляют полученные гибриды первого поколения. Изучением редукционного деления и внешних особенностей гибридов установлено, что из всех 60 гибридных растений первого поколения типичными гибридами, т. е. амфигаплоидами с одним геномом *N. rustica* (24 хромосомы) и одним геномом *N. glauca* (12 хромосом) было 13 растений, или 22%. Остальные 47 растений, или 78%, были сесквидиплоидами — с одним геномом махорки (24 хромосомы) и двумя геномами *N. glauca* (24 хромосомы). Их соматические клетки имели 48 хромосом.

Для скрещивания этих видов преобладание сесквидиплоидов над амфигиплоидами впервые было установлено М. Ф. Терновским в 1932 г. Впоследствии это подтверждено работами Н. И. Жукова (<sup>1</sup>), который из 47 гибридных растений имел 35 (74%) сесквидиплоидов вышеупомянутой структуры и только 12 амфигаплоидов. Это явление говорит о том, что нередуцированная пыльца, т. е. пыльца с удвоенным набором хромосом, несмотря на ее сравнительно незначительное количество (до 8—10%), обладает повышенной способностью к оплодотворению яйцеклеток махорки. Поэтому для увеличения успеха скрещиваний махорки и *N. glauca* желательно помещать растения дикаря в условия, способствующие удвоению числа хромосом в материнских клетках пыльцы.

Сесквидиплоиды отличались наличием явного преобладания признаков *N. glauca*. Описание их было дано ранее (<sup>7,8</sup>).

Среди гибридных растений первого поколения было обнаружено два гаплоидных растения махорки с 24 хромосомами в соматических клетках. В первом делении материнских клеток пыльцы хромосомы не конъюгировали друг с другом. В редких случаях наблюдался один бизалент. Хромосомы в первой метафазе были разбросаны и не образовали ядерной пластинки в одной плоскости. Иногда наблюдались клетки с нередуцированным числом хромосом, которые впоследствии давали диадры и до 9—12% выполненной пыльцы. Редко образовывались коробочки, но они не содержали семян.

В итоге необходимо отметить, что предварительное вегетативное сближение при гибридизации махорки с *N. glauca* повысило скрещиваемость до 11-кратного увеличения ее. В опытах по гибридизации табака с *N. alata* не получено ожидаемых результатов. Это, возможно, объясняется тем, что примененные привои табака были уже достаточно развиты и прививка их не способствовала биологическому сближению скрещиваемых видов.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт табака и махорки  
г. Краснодар.

Поступило  
22 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Н. И. Жуков, Переделка природы растений путем межвидовой гибридизации, Сб. работ Инст. таб. и мах., № 143, 1941. <sup>2</sup> П. А. Зверева, Агробриология, № 2 (1946). <sup>3</sup> Е. А. Иванченко, Прививки, как метод увеличения скрещиваемости сортов и видов картофеля, 1953. <sup>4</sup> А. Г. Лазарева, Селекция и семеноводство, № 5 (1950). <sup>5</sup> В. Е. Писарев, Н. М. Виноградова, ДАН, 45, № 3 (1944). <sup>6</sup> Н. А. Самсонова, Уч. зап. Моск. ун-в., 2, в. 186 (1956). <sup>7</sup> М. Ф. Терновский, Научн.-техн. журн. Инст. таб. и мах., № 4 (1935). <sup>8</sup> М. Ф. Терновский, Журн. Инст. ботаники УССР, № 11 (1937). <sup>9</sup> А. С. Филиппов, Вестн. овощеводства, № 1 (1941). <sup>10</sup> Н. А. Хохлачева, Селекция и семеноводство, № 12 (1951).



В. М. ГАЛУШИН

## ПОКАЗАТЕЛИ ВОЗДЕЙСТВИЯ ПЕРНАТЫХ ХИЩНИКОВ НА ЧИСЛЕННОСТЬ ИХ ЖЕРТВ

(Представлено академиком И. И. Шмальгаузенем 27 I 1960)

Взаимоотношения хищника и жертвы — одна из существенных проблем экологии, разрешение которой важно для познания ряда закономерностей динамики численности животных. К настоящему времени, наряду с выяснением общих принципов этих отношений (<sup>1,3,9,15,16</sup>), предприняты попытки конкретного анализа их применительно к различным группам позвоночных животных. Наиболее детально количественные методы такого анализа разработаны в ихтиологии (<sup>4,12</sup>). В орнитологии подобных исследований выполнено крайне мало. В частности, воздействие пернатых хищников на популяции птиц рассматривается лишь в нескольких зарубежных работах (<sup>13,14,17</sup>), из которых лучшей является специальное исследование Тинбергена (<sup>17</sup>). В отечественной литературе по данному вопросу имеются лишь отдельные частные замечания (<sup>2,10</sup>).

В настоящей статье приводятся некоторые конечные результаты исследования воздействия популяции черного коршуна (*Milvus korschun* Gm.) на численность 6 видов птиц, которое было проведено в 1956 г. в пределах опытного участка площадью 75 км<sup>2</sup> пойменных угодий охранной зоны Окского заповедника (Рязанская обл.).

Абсолютная численность хищников, охотящихся на данной территории, определена непосредственным подсчетом гнездящихся пар. В июне она равнялась 19, а в июле (из-за гибели части птенцов) 13 выводкам, т. е., соответственно, 70 и 40 особям взрослых и молодых коршунов. Питание их изучалось путем систематического сбора и определения пищевых остатков на 6 гнездах и нерегулярного осмотра остальных гнезд. Численность птиц-жертв также определена на основе проведенных в Окском заповеднике прямых учетов, большая часть результатов которых уже опубликована (<sup>5,7,8,11</sup>). Применительно к уткам, основными исходными данными были общее количество птиц в начале августа, а также величина выводков в начале и конце периода размножения; численность коростеля и перепела\* определялась подсчетом количества кричащих самцов и выявлением среднего размера выводка; крачки и вороны подсчитывались непосредственно на гнездовье.

В результате исследования удалось определить примерную степень воздействия коршуна на численность указанных видов птиц за «птенцовый» период\*\*, установив процент поголовья того или иного вида, уничтоженного коршунами в данном районе за время с 1 VI по 10 VIII.

Рассматривая материалы табл. 1, нужно иметь в виду, что нами учитывалось количество всех съеденных коршунами птиц, т. е. не только пойманных живыми, но и подобранных мертвыми. В этой связи очевидно, что

\* В связи с полигамией перепела, число выводков по кричащим самцам этого вида можно определить лишь приблизительно (<sup>6</sup>).

\*\* За «птенцовый» период мы принимаем время выкармливания молодых и приобретения ими самостоятельности.

Таблица 1

Показатели численности птиц и степени воздействия на них хищника (f)

	Численность в июне		Уничтожено коршунами 1 VI—10 VII			Индекс избирательн. способности (E)
	всего (P)	в % от общ. числа (p)	всего (R)	в % от всех съед. (r)	в % от числен. в июне (f)	
Чирок-трескунок ( <i>Anas querquedula</i> L.)	540	6,0	76	24,5	14,0	4,2
Кряква ( <i>Anas platyrhynchos</i> L.)	320	3,5	29	10,0	9,0	2,9
Крячка белокрылая ( <i>Chlidonias leucoptera</i> Temm.)	180	2,0	9	3,0	5,0	1,5
Перепел ( <i>Coturnix coturnix</i> L.)	1550	16,5	64	21,0	4,2	1,3
Коростель ( <i>Sorex sorex</i> L.)	6300	67,5	120	39,0	2,0	0,6
Ворона серая ( <i>Corvus corone</i> L.)	410	4,5	8	2,5	2,0	0,6
Итого	9300	100,0	303	100,0		

Примечание. Показатели численности птиц в природе округлены до десятков во избежание излишней абсолютизации приводимых данных.

Показанные в таблице показатели воздействия хищника на виды жертв являются предельными для данной ситуации. Таким образом, наши материалы показывают, что размер истребительной деятельности коршуна применительно к исследуемым видам существенно различен. За 70 дней «птенцового» периода коршун уничтожил почти  $\frac{1}{7}$  всех обитавших на опытном участке чирков и только  $\frac{1}{50}$  коростелей и ворон. Реальное воздействие местной популяции коршуна на местные же популяции рассмотренных выше птиц в значительной степени ограничивается 70 днями «птенцового» периода. Это положение подтверждается почти полным отсутствием птиц в кормовом рационе коршуна за время с середины апреля по конец мая. Исследования показывают, что в это время коршун кормится почти исключительно рыбой и мелкими млекопитающими. Вместе с тем, в конце «птенцового» периода, т. е. с середины августа, начинается постепенная откочевка коршунов из мест гнездования. Конечно, мы учитываем, что в период пролета и зимовок воздействие коршуна на большинство из рассмотренных видов продолжается, но это уже другая сторона вопроса, рассмотрение которой не входило в наши задачи.

Наряду с изложенным, представляет интерес выявление наличия или отсутствия избирательности в деятельности хищника по отношению к отдельным видам жертв. Сказанное определяется индексом избирательной способности, т. е. отношением процентного значения данного вида жертв к пище хищника и в природе:  $E = r/R$  (<sup>4</sup>, <sup>12</sup>). Возможность применения этого индекса для характеристики взаимоотношений хищника и жертвы доказывается наличием четкой прямой корреляции его с показателем степени воздействия хищника на тот же вид. Величина, выражающая это отношение,  $F = f/E$ , будет, в силу корреляции, постоянной для данного набора коршунов. Расчеты показывают, что она является показателем воздействия хищника на совокупность всех рассматриваемых видов в целом. Численное выражение его, равное в нашем случае 3,3%, показывает, что коршуны

выедают за весь «птенцовый» период лишь небольшую часть поголовья исследованных видов. К этому можно добавить, что численность других видов хищных птиц, охотящихся на данной территории, весьма мала (1 пара орлана-белохвоста, 2 пары большого подорлика и 1 пара лугового луня) и их истребительная деятельность не может существенно увеличить общий размер урона, который терпят от хищников указанные выше виды птиц. Следовательно, в летний период пернатые хищники не влияют сколько-нибудь существенно на общий уровень численности этих видов и на ее динамику. Все сказанное позволяет сделать и другое заключение, а именно: что мероприятия по повышению численности полезных видов птиц должны быть направлены на уменьшение их смертности от других, более сильно действующих факторов.

Московский государственный  
педагогический институт  
им. В. И. Ленина

Поступило  
20 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Вольтерра, Усп. физ. наук, 8, 5 (1928). <sup>2</sup> В. М. Галушин, Конф. мол. научн. сотр. фак. естеств. Моск. пед. инст. им. Ленина, тез. докл., 1958. <sup>3</sup> Г. Гаузе, Зоол. журн., 13, 1 (1935). <sup>4</sup> В. С. Ивлёв, Экспериментальная экология рыб, 1955. <sup>5</sup> В. Н. Карпович, Т. Н. Соловьева-Волинская, И. Шехт, Тр. Окск. заповедника, 2, 1958. <sup>6</sup> С. В. Кириков, А. В. Михеев, Е. П. Спангенберг, Сборн. Методы учета числен. и геогр. распредел. наземн. и водн. птиц, 1952. <sup>7</sup> Я. В. Сапетин, Тр. Окск. заповедника, 2, 1958. <sup>8</sup> Я. В. Сапетин, Орнитология, 2, 1959. <sup>9</sup> С. А. Северцов, Сборн. памяти акад. А. Н. Северцова, 2, ч. 1, 1940. <sup>10</sup> С. Л. Ушков, Тр. Ильменск. заповедника, 4, 1940. <sup>11</sup> А. П. Шкатулова, Тр. Окск. заповедника, 2, 1958. <sup>12</sup> А. А. Шорыгин, Питание и пищевые взаимоотношения рыб Каспийского моря, 1952. <sup>13</sup> J. J. Craighead, F. C. Craighead, Hawks, Owls and Wildlife, 1956. <sup>14</sup> P. L. Errington, Ecology, 15 (1934). <sup>15</sup> P. L. Errington, Quart. rev., biol., 21 (1946). <sup>16</sup> A. J. Lack, Elements of Physical Biology, 1925. <sup>17</sup> L. Tinbergen, Ardea, 34, № 1—3 (1946).

М. Б. ИВАНОВА

# ИНТЕНСИВНОСТЬ ДЫХАНИЯ НЕКОТОРЫХ ПЛАНКТОННЫХ РАКООБРАЗНЫХ И ИХ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ПРОЦЕСС ФОТОСИНТЕЗА В ДИСТРОФНОМ ОЗЕРЕ

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 8 II 1960)

Работы проводились летом 1959 г. на оз. Красавица (Ленинградская обл.). Опыты ставились в склянках объемом около 100 мл. Расход кислорода определялся по методу Винклера. Были использованы 4 вида планктонных ракообразных: *Diaptomus gracilis* Sars, *Heteroscope appendiculata* Sars, *Daphnia hyalina lacustris* Sars, *Polyphemus pediculus* (L.). Для изучения дыхания рачков брали воду из поверхностного слоя озера и фильтровали через предварительный фильтр для устранения фитопланктона. Расход кислорода при дыхании животных определялся как разница между содержанием  $O_2$  в опыте и в контроле. Для определения биомассы наиболее крупных видов — таких, как *Heteroscope* и *Daphnia*, — некоторое количество экземпляров взвешивалось на торзионных весах. Кроме того, вес рачков рассчитывался по формулам, приводимым в работе А. П. Щербакова<sup>(3)</sup>. Как видно из табл. 1, цифры, полученные путем взвешивания и путем

Таблица 1

Вид	Т-ра, °С	Число опытов	Длина рачков *, мм	Живой вес 1 рачка, мг		Потребление $O_2$ на 1 рачка (расчетн. данные), мг·10 <sup>4</sup>
				данные взвешив.	расчетн. данные	
<i>Diaptomus gracilis</i> Sars ♀ ad.	15	2	1,150—1,275 (1,234)	—	0,059	1,38
	21—25	2	1,150—1,275 (1,234)	—	0,059	6,5
<i>Diaptomus gracilis</i> Sars ♂ ad.	15	2	1,125—1,325 (1,186)	—	0,0506	1,9
<i>Heteroscope appendiculata</i> Sars. ad.	21—25	6	♀ 2,100—2,280 (♀ 2,203) ♂ 1,980—2,280 (♂ 2,202)	♀ 0,346 ♂ 0,311	♀ 0,373 ♂ 0,362	7,61
	16	2	♂ 1,980—2,280 (♂ 2,202)	♂ 0,341	♂ 0,362	8,4
<i>Daphnia hyalina lacustris</i> Sars ♀ ad.	14,5—15	10	1,875—2,550 (2,270)	0,0875	0,531	7,4
	16—19	4	1,875—2,550 (2,270)	0,0875	0,531	3,85
	21—25	2	1,875—2,550 (2,270)	0,0875	0,531	5,0
<i>Polyphemus pediculus</i> (L.) ♀ ad.	14,5—16	9	1,00—0,42 (0,60)	—	0,113	2,03
	20	9	1,00—0,42 (0,60)	—	0,113	0,75

\* В скобках указана средняя длина.

расчета, очень близки для *Heteroscope* и сильно расходятся для *Daphnia*. Биомасса *Polyphemus* определялась следующим путем: объем рачка высчитывался как объем шара, диаметр которого равен средней длине *Polyphemus*, полученной при измерении 50 экземпляров этого вида. Объем рачков приравнивался затем к их весу. Результаты опытов сведены в табл. 1.



Для опытов по выяснению возможного влияния скопления зоопланктона на фотосинтез бралась также вода поверхностного слоя озера. Определались следующие данные: исходное содержание  $O_2$  в воде, содержание  $O_2$  в темной и светлой склянках с подопытными рачками, содержание  $O_2$  в темной и светлой контрольных склянках. На основании полученных данных рассчитывалась валовая продукция по Г. Г. Винбергу <sup>(1)</sup> в контроле и в опыте.

Прежде чем перейти к обсуждению полученных результатов, следует отметить следующее. Фитопланктон оз. Красавица летом 1959 г. был количественно беден. Основную массу его составляли диатомовые родов *Cyclotella*, *Tabellaria*, *Asterionela*. Продуктивность озера очень мала. В табл. 2 даны для сравнения величины валовой продукции озера в период,

Таблица 2

Вид	Т-ра, °С	Число опытов	Экспозиция, час.	Число рачков в 1 л	Дыхание рачков, мг погл. $O_2$ на 1 л	Валовая продукция ( $F+D$ ), мг $O_2$ /л		
						в этот период в озере	в опыте	в контроле
<i>Polyphemus pediculus</i> (L.) ♀ ad.	15—17	6	242	350—500	0,45—2,49	от +0,36 до +0,38	от —1,37 до +0,03	от —0,15 до +0,15
<i>Daphnia hyalina lacustris</i> (Sars) ♀ ad.	16—25	5	62—242	150—300	2,02—0,38	от +0,02 до +1,19	от —0,18 до +0,65	от +0,24 до +0,88
<i>Heteroscore appendiculata</i> Sars ♀ ad.	16—25	4	6—242	170—300	3,18—1,41	от +0,02 до —1,19	от +1,19 до —0,37	от +0,88 до +0,46

когда ставились опыты. Как видно из таблицы, наличие зоопланктона вызывало, как правило, понижение продуктивности. Только в двух случаях валовая продукция в опытных склянках была выше, чем в контрольных, а именно: в опыте с *Daphnia* 21 VIII валовая продукция за 21 час в опыте +0,47 мг  $O_2$ /л, в контроле +0,30 мг  $O_2$ /л; в опыте с *Heteroscore* 8 IX валовая продукция за 6 час. в опыте +1,19, в контроле +0,46 мг  $O_2$ /л. В эти дни в поверхностном слое озера, откуда была взята вода для опытов, наблюдалось довольно сильное развитие синезеленых. В некоторых случаях, в основном в опытах с *Daphnia*, при расчете валовой продукции в опыте получались отрицательные величины, а в контроле положительные. Это, видимо, говорит о полном или почти полном потреблении водорослей зоопланктоном.

Данные наших опытов расходятся с данными опытов Л. М. Сущени <sup>(2)</sup>, который наблюдал возрастание интенсивности фотосинтеза в склянках с подопытными животными при дыхании до 3 мг  $O_2$ /л. Это расхождение объясняется, видимо, тем, что Л. М. Сущени в качестве среды использовал воду с большим количеством фитопланктона. В этих условиях в качестве лимитирующего фактора может выступать недостаток углекислоты, и зоопланктон является источником  $CO_2$ , необходимого для фотосинтеза. В дистрофном озере с рН 6,8, с достаточным количеством растворенных бикарбонатов лимитирующие факторы совершенно иные. Так, Штрём <sup>(4)</sup> указывает, что в дистрофных озерах Норвегии первичную продукцию лимитирует почти полное отсутствие фосфора, что имеет место и в оз. Красавица (данные Н. Г. Озерецковской). При этом скопление планктонных рачков, а особенно фильтраторов, вызывает снижение продуктивности.

Зоологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
3 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Г. Г. Винберг, Тр. Лимнол. ст. в Косине, 18 (1934). <sup>2</sup> Л. М. Сущени, Тр. биол. ст. на оз. Нарочь, 1 (1958). <sup>3</sup> А. П. Щербаков, Тр. Всесоюз. гидробиол. общ., 7 (1956). <sup>4</sup> К. М. Ström, Naturwiss., 19, Н. 17 (1931).

И. Б. УЛАНОВСКИЙ, Н. И. ТАРАСОВ, Е. П. ТУРПАЕВА и Ю. М. КОРОВИН

# КОРРОЗИЯ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ ПОД ВЛИЯНИЕМ ЖИЗНЕДЕЯТЕЛЬНОСТИ МОРСКИХ ЖЕЛУДЕЙ

(Представлено академиками Е. Н. Павловским и П. А. Ребиндером 4 I 1960)

На нержавеющей стали под морскими желудями авторами обнаружены два характерных вида разрушения. Один из них, возникающий вследствие образования узких зазоров между поверхностью нержавеющей стали и неметаллическим телом — домиком морского желудя, описан ранее <sup>(1)</sup>. Здесь описывается второй вид разрушения, происходящий при жизнедеятельности морского желудя. Опыты проводились на Черном море по методике, приведенной в работе <sup>(1)</sup>.

1. Прилегающее к субстрату основание домика морского желудя представляет собой тонкую пластинку, имеющую концентрически радиальное строение. На основании со стороны мантйной полости морского желудя имеются радиально отходящие от места первоначального прикрепления циприсовидной личинки извествковые утолщения, внутри которых находятся каналы. Такие утолщения занимают не все основание, а сгруппированы отдельными секторами, между которыми остаются узкие полоски тонкой пластинки, что показано на рис. 1. Толщина лишенных каналов промежутков (на фото они темные) у морских желудей в возрасте 3 мес., имеющих диаметр 12—13 мм, порядка 3—10  $\mu$ , в то время как утолщения, содержащие каналы (на фото они светлые), достигали 80—120  $\mu$ . У маленьких морских желудей толщина основания гораздо меньше, и у небольших экземпляров диаметром 2—3 мм толщина свободных от каналов радиальных полосок базальной пластинки не превышает 1—2  $\mu$ .

Рис. 1 показывает своеобразную «завихренность» или разогнутость каналов и промежутков между ними. Как известно, ряд видов морских желудей мелководья ориентирует свой домик так, чтобы его карина была направлена к свету (даже и тогда, когда сила тяжести и свет действуют на одной оси). Такая ориентировка происходит только на вертикальной и притом гладкой поверхности.

Для исправления первоначально неудачного оседания молодь усонюгих способна повернуться на 45—90°. Следы такого поворота бывают видны на известковых, пронизанных радиальными каналами основаниях домиков, в частности домиков *Balanus improvisus* Darwin и *B. eburneus* Gould. Каналы и промежутки между ними тогда изогнуты наподобие силовых линий магнитного поля.

Можно предполагать, что коррозия под такими «повернувшимися» морскими желудями будет сильнее выражена, чем под желудями, не меняв-

Таблица 1

Максимальная глубина разрушений между утолщенными секторами основания домика

Марка стали	Длительн. опыта, мес.	№ обр.	Глубина разруш., мм
X-17 Н-2	3	1	0,04
		2	0,08
		3	0,07
IX-18 Н-9Т	6	1	0,04
		2	0,04
		3	0,05

шими ориентировки в процессе роста. Для проверки этого предположения мы намеряем провести текущим летом эксперименты с поворачивающимися на  $90^\circ$  пластинами.

На поверхности опытных образцов под морскими желудями авторы обнаруживали разрушения, по форме и размерам совпадающие с радиальными утоньшенными полосками основания домика (рис. 2). Глубина этих разрушений невелика (табл. 1), тем не менее они опасны, поскольку любое разрушение поверхности нержавеющей стали под морскими желудями становится началом дальнейшего интенсивного разрушения вследствие работы образующихся при этом гальванических пар <sup>(1)</sup>.

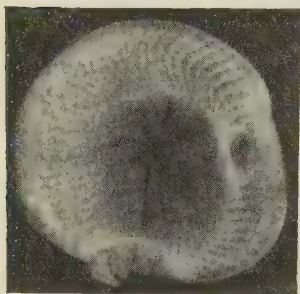


Рис. 1. Основание домика морского желудя.  $3\times$

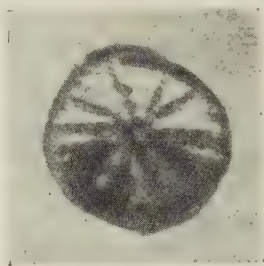


Рис. 2. Разрушение под морским желудем на стали X-17 Н-2.  $5\times$

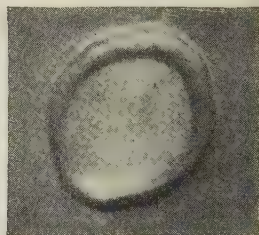


Рис. 3. Разрушение кольцевой формы на стали 1Х-13 под морским желудем.  $3\times$

Такое разрушение постепенно охватывает всю поверхность под основанием домика, а затем распространяется и в глубину и за пределы основания. Начало такого типичного процесса можно видеть на рис. 2. Разрушение, возникшее в виде тонких радиальных лучей, распространяясь, уже охватило всю нижнюю часть поверхности под основанием домика. Это характерное разрушение наблюдается лишь под молодыми особями, диаметр домиков которых не превышает 3—4 мм.

Некоторые обстоятельства показывают, что такое разрушение возникает под влиянием веществ, поступающих, видимо, из мантийной полости. Разрушение начинается лишь под молодыми морскими желудями, имеющими очень тонкое основание, сквозь которое может диффундировать жидкость мантийной полости; лучевидность разрушения отражает расположение тонких, свободных от каналов секторов основания домика. Внутренняя поверхность этого основания соприкасается с мантийной полостью морского желудка, и, следовательно, на поверхность стали в какой-то степени может попадать жидкость из мантийной полости.

Для исследования пористости и плотности прилегания основания домика к стальной поверхности опытные образцы с прикрепившимися к их поверхности известковыми домиками мы подвергали гальваническому меднению <sup>(2)</sup>. По омедненной площади под основаниями домиков при помощи микроскопа определялись пористость и плотность прилегания оснований к стальной поверхности. Опыты показали, что у крупных живых, хорошо развитых морских желудей основание обладает большой сплошностью и плотно прикрепляется к стальной поверхности.

У некоторых особей мелких морских желудей отмечалось небольшое омеднение стальной поверхности под основанием, причем как раз в промежутках между утолщенными канализированными секторами.

Таким образом, наши опыты показали, что в определенных случаях проникновение жидкости мантийной полости под подошву морского желудка возможно.

Проникая под основание домика, жидкость мантийной полости активизирует поверхность нержавеющей стали так же, как это делает и морская вода.



да, попадающая в узкие щели между основанием домика и поверхностью металла (1).

Сравнительные измерения электродных потенциалов нержавеющей стали 1X-18 Н-9Т, произведенные в морской воде (среднее значение 0,012 в) и в мантийной полости (среднее значение — 0,017 в)\*, подтвердили, что жидкость мантийной полости влияет на электродный потенциал нержавеющей стали примерно так же, как и морская вода.

При попадании жидкости из мантийной полости под основание домика вследствие процессов гидролиза (1, 3) электродный потенциал узких полосок нержавеющей стали, расположенных под полосками основания домика, свободными от радиальных каналов, сдвигается на отрицательную сторону. При этом получается гальваническая пара, катодом которой служит поверхность металла, окружающая морской желудь, а смоченные полостной жидкостью участки металла под ним играют роль анода и разрушаются. Такая макропара замыкается через мантийную полость и известковое основание, обладающее ионной проводимостью.

2. В некоторых случаях под морскими желудями встречались разрушения кольцевидные\*\*, расположенные по периметру основания домика (рис. 3). Эти разрушения ограничивались в ширину примерно до 1 мм, но значительно распространялись в глубину. Так, на стали 1X-13 в течение 3 мес. после оседания личинок глубина доходила до 2 мм. Механизм этого разрушения описывается ниже.

Были проведены наблюдения над процессом роста *V. improvisus*. Для этого домики молодых животных, осевших на предметные стекла, целиком окрашивались нерастворимым в морской воде цветным покрытием. Затем стекла выставлялись в море на срок от 5 до 15 суток. Было хорошо заметно, что по мере роста морских желудей окрашенная поверхность постепенно поднималась вверх, а снизу нарастала белая стенка домика. По соотношению окрашенной и неокрашенной поверхностей был виден прирост домика морского желудя. Стенки и основание домика морского желудка соединены не жестко и при небольших усилиях отделяются друг от друга. В месте их соприкосновения и происходит рост домика. Стенки домика, наращиваясь снизу, непрерывно поднимаются вверх, а диаметр основания увеличивается. Таким образом, зона роста известкового домика, а следовательно, и вещество, идущее на построение домика, непосредственно соприкасаются с поверхностью металла.

Известковый домик состоит из  $\text{CaCO}_3$ . Можно было полагать, что материал домика имеет щелочную реакцию. Так как материал этот в жидком виде заполняет каналы, расположенные вертикально в стенках домика, а также каналы, расположенные в утолщенных секторах основания, то для проверки предположения нами делался поперечный разрез известкового домика, и поверхность разреза покрывалась жидким индикатором.

\* Для измерения электродных потенциалов непосредственно в мантийной жидкости известкового основания осторожно удалялась, и в образовавшееся отверстие помещались опытный образец диаметром в 1 мм и тонко оттянутый электролитический ключ. Измерение потенциалов производилось после 10 мин. выдержки в электролите.

\*\* Не следует смешивать это разрушение с кольцевыми разрушениями, имеющими место при возникновении коррозии в узких зазорах. В то время как описываемое тут кольцевое разрушение развивается в основном в глубину, ограничиваясь небольшой шириной, кольцевое разрушение, возникающее при наличии узких зазоров между поверхностью металла и основанием домика, развивается в ширину, быстро охватывая всю поверхность под основанием, и лишь после этого язва начинает углубляться (1).

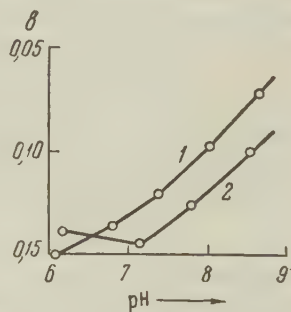


Рис. 4. Электродный потенциал сталей 1X-18 Н-9Т (1) и 1X-13 (2) в зависимости от величины pH



тором. Было установлено, что рН жидкости в каналах несколько выше рН морской воды и колеблется около 9, т. е. более щелочное.

При возникновении разрушения второго типа также отмечалось действие гальванических пар с анодным участком под основанием домика; поэтому было исследовано влияние величины рН на электродный потенциал нержавеющей стали.

Рис. 4 показывает, что с повышением величины рН в слабощелочной среде поверхность нержавеющей стали активизируется.

Итак, следует полагать, что причиной возникновения анодных участков гальванических пар в данном случае была активация кольцевой поверхности металла при соприкосновении с веществом, из которого образуется домик.

Это подтверждается рядом обстоятельств: 1) кольцевое разрушение совпадает с зоной поступления вещества для построения домика; 2) это вещество имеет рН несколько выше, чем морская вода, причем эта разница вызывает сдвиг потенциала нержавеющей стали в отрицательную сторону; 3) разрушение не распространяется под всей поверхностью основания домика, а ограничивается узкой кольцевой поверхностью.

Объясняется это тем, что при возникновении разрушения в узком зазоре гидролиз анодных продуктов коррозии приводит к понижению рН. Вследствие этого в какой-то степени растворяется основание известкового домика и нарушается плотность его прилегания. В результате вода проникает под все основание, и всю поверхность стали под основанием постепенно охватывает разрушение, причем щелочная среда не способствует растворению известкового основания.

То, что этот вид разрушения отмечается лишь иногда, объяснимо. По видимому, рН вещества, из которого образуется домик, не всегда одинаково. Порою рН бывает несколько выше, чем обычно. Возможно, кроме того, что при росте домика с наступлением каких-либо неблагоприятных условий усиливается поступление к металлической поверхности вещества для построения домика. Следует отметить, что этот вид разрушения встречается редко.

Выше рассмотрены разрушения, наблюдаемые под живыми морскими животными. В литературе же имеются указания на то, что разрушения происходят только под отмершими морскими животными<sup>(4)</sup>. Объясняется это тем, что при возникновении анодного процесса под известковым домиком в этой застойной зоне должно сильно снижаться рН. Под живыми животными разрушения, однако, обнаруживаются относительно редко, и величина этих разрушений сравнительно невелика.

Институт океанологии  
Академии наук СССР

Поступило  
1 VII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> И. Б. Улановский, Н. И. Тарасов, Ю. М. Коровин, ДАН, 125, № 5 (1959). <sup>2</sup> Н. И. Тарасов, И. Б. Улановский, ДАН, 132, № 3 (1960). <sup>3</sup> И. Б. Улановский, Ю. М. Коровин, ЖПХ, 31, № 9 (1958). <sup>4</sup> А. К. Редфилд, Л. Х. Хатчинс, Действие обрастания, Гл. в кн. Морское обрастание и борьба с ним, Воен. изд., 1957, стр. 28.

Л. Г. АЗОВА

# МАСЛЯНОКИСЛОЕ БРОЖЕНИЕ НА СИНТЕТИЧЕСКОЙ СРЕДЕ С ПИРОВИНОГРАДНОЙ КИСЛОТОЙ И ГЛИЦЕРИНОМ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 8 II 1960)

В маслянокислом брожении важную роль играет пировиноградная кислота. Ее рассматривают как промежуточный продукт при сбраживании  $C_6$ -соединений<sup>(1)</sup>, а в ряде работ она была обнаружена среди продуктов брожения<sup>(2, 3)</sup>. Однако использование маслянокислыми бактериями пировиноградной кислоты как единственного источника углерода всегда приводит к образованию только уксусной кислоты, но не масляной. Это было показано как в исследованиях<sup>(4-11)</sup>, проведенных на бактериальных суспензиях и ферментных препаратах, так и в нашей работе<sup>(12)</sup> с размножающейся культурой *Clostridium butyricum* Р.\*, где основным продуктом брожения была уксусная кислота.

Как показали наши данные, приведенные в предыдущей работе<sup>(13)</sup>, образование масляной кислоты из пировиноградной связано с присутствием в среде кроме пировиноградной кислоты другого, более восстановленного соединения, которым в наших опытах была молочная кислота. Полученные результаты указывали на то, что в синтезе масляной кислоты, по-видимому, принимает участие как уксусная кислота, образующаяся при декарбоксилировании пировиноградной кислоты, так и молочная кислота, вероятно, через какие-то ее производные.

Соединением, близким к молочной кислоте, является глицерин. Представлялось интересным выяснить возможность его участия в образовании масляной кислоты, а также попытаться провести брожение на среде более простого состава. Как уже сообщалось<sup>(13)</sup>, изучаемая нами культура не развивалась на минеральной среде с глюкозой, но могла использовать азот в форме аммония на среде с двумя органическими кислотами: пировино-

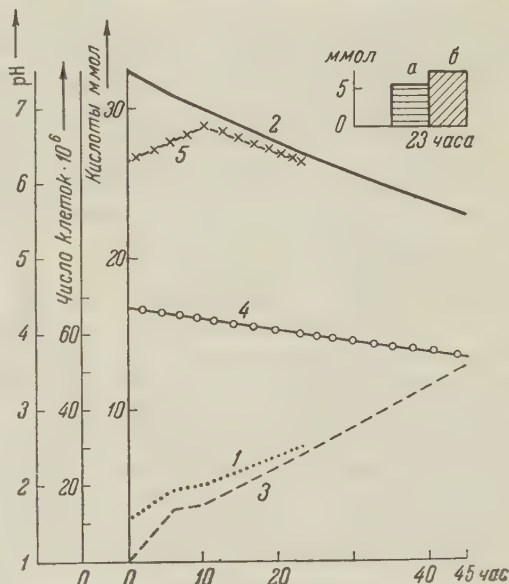


Рис. 1. Сбраживание пировиноградной и фумаровой кислот на среде с аммонием. 1 — число клеток, 2 — пировиноградная кислота, 3 — уксусная кислота, 4 — фумаровая кислота, 5 — pH, а — потребленная пировиноградная кислота, б — образовавшаяся уксусная кислота

\* В руководстве Bergey, издания 1957 г., которым мы пользовались при определении культуры, маслянокислые бактерии даны под этим названием. Детальное систематическое положение отдельных групп маслянокислых бактерий еще недостаточно разработано.

градной и фумаровой. В настоящей работе изучался характер маслянокислого брожения на синтетической среде, содержащей  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  0,3% и дрожжевого автолизата 0,01 об. %. Необходимое количество ионов К (0,1%) вносилось в виде раствора КОН. К этому основному фону прибавлялись следующие комбинации веществ: 1) пировиноградная + фумаровая кислоты или 2) пировиноградная + фумаровая кислоты + + глицерин. pH во всех случаях устанавливался не выше 6,4—6,6. При более высоком исходном pH развития не было. Опыты проводились в высоких пробирках объемом в 300—350 мл. Посевной материал — суточная культура с глюкозно-пептонной среды — вносился на дно пробирки в количестве 1%. Методы определения продуктов брожения описаны в предыдущих работах (<sup>12</sup>, <sup>13</sup>). В случае анализа газообразных продуктов опыт проводился в специальном приборе. Количество  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2$  определялось в газоанализаторе системы

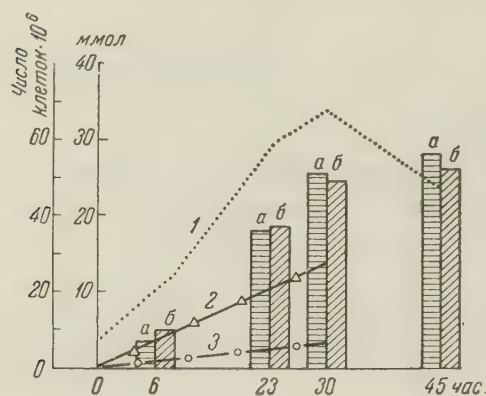


Рис. 2. Динамика брожения на среде пировиноградная + фумаровая кислоты. 1 — число клеток, 2 —  $\text{CO}_2$ , 3 —  $\text{H}_2$ , а — потребленная пировиноградная кислота, б — образовавшаяся уксусная кислота

ВТИ, углекислоты, растворенной в бражке, — манометрическим методом в приборе Холдена. Глицерин определялся окислением иодной кислотой.

В первом опыте определялись продукты брожения в динамике на среде с пировиноградной и фумаровой кислотами. Результаты, приведенные на рис. 1, показывают, что по мере роста числа клеток идет потребление обеих кислот, параллельно образуется уксусная кислота. Масляной кислоты в этих условиях совсем не образуется. Дополнительный опыт на той же среде с учетом пировиноградной и уксусной кислот в динамике (рис. 2) показывает, что на протяжении всего развития пировиноградная кислота превращается в эквивалентное количество уксусной кислоты. В этом же опыте обращает на себя внимание соотношение газообразных продуктов: в момент максимума развития отношение  $\text{CO}_2/\text{H}_2 = 3,9$ . Поскольку единственным продуктом брожения здесь является окисленное соединение — уксусная кислота, то можно предположить, что в этих условиях акцептором водорода могут быть восстановительные реакции конструктивного обмена, связанного с использованием фумаровой кислоты.

При добавлении к приведенной выше среде с пировиноградной и фумаровой кислотами глицерина состав продуктов брожения меняется. Бро-

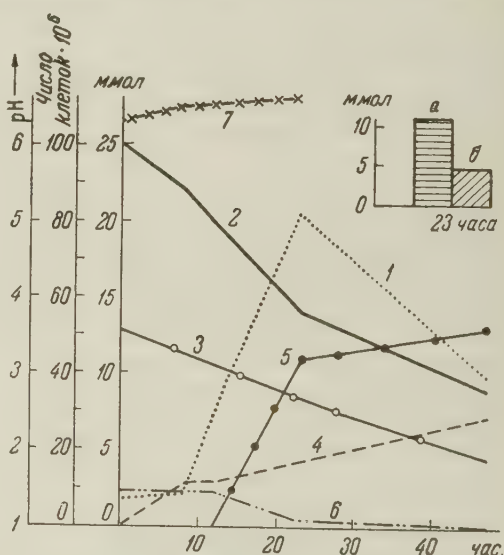


Рис. 3. Динамика брожения на среде пировиноградная + фумаровая кислоты + глицерин. 1 — число клеток, 2 — пировиноградная кислота, 3 — фумаровая кислота, 4 — уксусная кислота, 5 — масляная кислота, 6 — глицерин, 7 — pH, а — потребленная пировиноградная кислота, б — образовавшаяся уксусная кислота



ение из «уксуснокислого» становится маслянокислым. Результаты этого опыта в значительной степени совпадают с данными, полученными ранее в среде с пептоном и комбинацией пировиноградной и молочной кислот<sup>3</sup>). Как видно из рис. 3, брожение здесь также начинается с потребления пировиноградной и соответственного образования уксусной кислот. Через 22 час. концентрация глицерина в среде начинает заметно снижаться и среди продуктов брожения появляется масляная кислота. Фумаровая кислота по ходу развития потребляется равномерно.

Приведенные данные показывают, что образование масляной кислоты в указанной синтетической среде с фумаровой кислотой связано с использованием двух соединений углерода, различающихся по степени окисленности. Такими соединениями могут быть пировиноградная кислота и глицерин. Сопоставление в момент максимума развития количества образовавшейся уксусной кислоты в опытах без глицерина и с добавлением глицерина (см. рис. 1 и 3) показывает, что во втором случае имеет место снижение выхода уксусной кислоты в сравнении с потребленной пировиноградной кислотой. Этот факт может указывать на участие уксусной кислоты в образовании масляной кислоты.

В качестве контроля к приведенным опытам было поставлено брожение в средах, где к основному фону прибавлялось только одно соединение углерода: одна пировиноградная кислота или одна фумаровая кислота, или один глицерин. Ни в одном случае развития не наблюдалось. На комбинации фумаровая кислота + глицерин развития также не было.

Работа выполнена под руководством акад. В. Н. Шапошникова, которому выражаю глубокую благодарность.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
29 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Neuberger, Arinstein, Biochem. Zs., **117**, 269 (1921). <sup>2</sup> H. Peldan, Biochem. Zs., **309**, 108 (1941). <sup>3</sup> C. Lemberg, Arch. Mikrobiol., **24**, 4 (1956). <sup>4</sup> R. Wolf, D. O'Kane, J. Biol. Chem., **205**, 755 (1953). <sup>5</sup> R. Wolf, D. O'Kane, J. Biol. Chem., **215**, 637 (1955). <sup>6</sup> B. Nisman, J. Mager, Nature, **169**, 709 (1952). <sup>7</sup> H. Koepsel, M. Johnson, J. Biol. Chem., **145**, 379 (1942). <sup>8</sup> H. Koepsel, M. Johnson, J. Meek, J. Biol. Chem., **154**, 535 (1944). <sup>9</sup> F. Kubowitz, Biochem. Zs., **274**, 285 (1934). <sup>10</sup> K. Bernhauer, A. Iglauder et al., Biochem. Zs., **287**, 61 (1936). <sup>11</sup> S. Wiesendanger, B. Nisman, Biochim. et Biophys. Acta, **13**, 480 (1954). <sup>12</sup> Л. Г. Азова, Микробиология, **29**, в. 1 (1960). <sup>13</sup> Л. Г. Азова, ДАН, **127**, 693 (1959).



Э. А. ГИЛЕВА

# О КОЭФФИЦИЕНТАХ НАКОПЛЕНИЯ РАДИОИЗОТОПОВ ПРЕСНОВОДНЫМИ ВОДОРОСЛЯМИ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 4 II 1960)

Способность живых организмов концентрировать из окружающей среды химические элементы представляет, как было показано В. И. Вернадским<sup>(1)</sup>, огромный интерес с геохимической точки зрения. Для изучения этой функции живого вещества чрезвычайно удобно пользоваться методом радиоактивных индикаторов, позволяющим с большой точностью работать

как с макро-, так и с микроколичествами изучаемых элементов. Данные по накоплению радиоизотопов водными растениями и животными могут использоваться при решении проблемы ликвидации радиоактивных загрязнений природных вод<sup>(2)</sup>.

Низшие водные растения являются зачастую основными продуцентами органического вещества в водоеме<sup>(3)</sup>, и поэтому их геохимическая роль, а также практическая ценность в качестве дезактиваторов загрязненных радиоактивностью вод могут быть весьма значительными. Малоизученные вопросы минерального питания водорослей также могут быть хотя бы частично разрешены с помощью метода меченых атомов.

В настоящей работе изложены результаты сравнительно краткосрочных опытов по изучению коэффициентов накопления серы-35, кальция-45, железа-59, кобальта-60, цинка-65, рубидия-86 и циркония-95 тремя пресноводными водорослями, относящимися к разным морфологическим и экологическим группам. Были взяты планктонная одноклеточная водоросль *Scenedesmus quadricauda* Breb. (сем. Coelastraceae) и две нитчатые водоросли обрастания: *Cladophora glomerata* (L.) Kütz. (сем. Cladophoraceae) и *Spirogyra* sp. (сем. Lyngemataceae).

Опыты проводились в однолитровых стеклянных стаканах в фильтрованной озерной воде. Радиоизотопы вносились в количестве около  $10 \mu\text{Ci}$ , что соответствует примерно 1000 имп/мин·мл. При взятии проб клетки *Scenedesmus* отделялись из раствора, содержащего изотоп, с помощью центрифугирования. Промытые в воде небольшие порции клеток *Scenedesmus* и нитей *Cladophora* и *Spirogyra* высушивались на стандартных алюминиевых тарелочках до постоянного веса и так же, как и выпаренные пробы воды (1 мл), просчитывались на установке типа Б-2 с торцовым счетчиком. Результаты пересчитывались на 1 г сухого веса водорослей, и отношение

Таблица 1

Элемент	Коэффициент накопления			
	<i>Scenedesmus quadricauda</i>	<i>Cladophora glomerata</i>	<i>Spirogyra</i> sp.	среднее
S	500	165	795	485
Ca	70	335	175	195
Fe	7620	31500	3120	14100
Co	390	1985	5640	2670
Zn	775	3900	31500	12060
Rb	420	2275	2325	1670
Zr	5650	19520	71250	32150
Среднее	2205	8525	16400	

полученной величины к активности 1 мл воды давало коэффициент накопления.

Продолжительность опытов составляла 12 суток в случае *Scenedesmus* и 16 суток в случае нитчаток. Было установлено, что уже к 4 — 8 суткам коэффициенты накопления стабилизируются, незначительно колеблясь вокруг средней величины. В табл. 1 и на рис. 1 мы приводим коэффициенты накопления, полученные путем усреднения результатов двух последних по времени проб.

Из средних значений коэффициента накопления для всех трех водорослей видно (табл. 1), что изученные элементы обнаруживают значительную разницу в степени поглощения их водорослями. Наиболее низкие коэффициенты дали сера и кальций;

кроме того, кальций стоит несколько особняком среди других элементов, так как находится в озерной воде в макроконцентрации. Значительно выше (в основном порядка тысяч) коэффициенты накопления кобальта и рубидия. Чрезвычайно интенсивно поглощаются водорослями железо, цинк и, особенно, цирконий. Так, коэффициент накопления последнего *Spirogyra* равен 71250. Высоким коэффициентом накопления железа (31500) обладает *Cladophora glomerata*, что хорошо согласуется с данными Е. Е.

Успенского (4) о повышенной требовательности этой водоросли к железу.

Далее наши данные показали, что одноклеточная водоросль *Scenedesmus*, несмотря на высокую интенсивность обмена, свойственную протококковому, обладает значительно меньшей способностью концентрировать химические элементы из воды, чем нитчатые водоросли. Об этом свидетельствует сравнение величин средних по всем элементам коэффициентов накопления для каждой водоросли. Средние коэффициенты накопления у *Scenedesmus* в 4 раза ниже, чем у *Cladophora*, и в 7,5 раз ниже, чем у *Spirogyra*. Лишь коэффициенты накопления железа и циркония *Scenedesmus* достигают порядка тысяч. Подобные же данные представлены в работе (5) для другой протококковой водоросли — *Chlorella pyrenoidosa*.

Приведенные результаты показывают, таким образом, что изученные водоросли, в особенности нитчатки *Cladophora glomerata* и *Spirogyra* sp., являются хорошими накопителями редких и рассеянных элементов из водного раствора. При создании достаточно большой биомассы они могут играть значительную роль в процессе круговорота минеральных веществ в водоеме, а потому их можно с успехом использовать для биологической очистки загрязненных радиоактивностью вод.

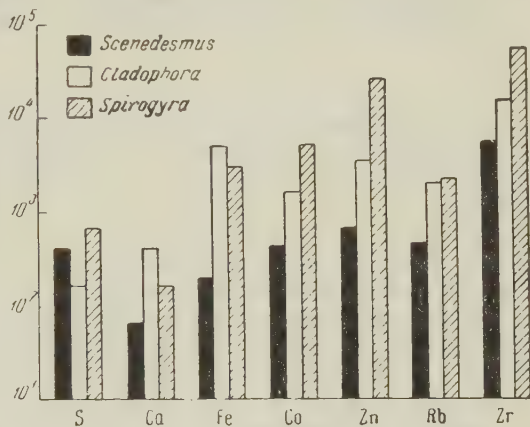


Рис. 1

Институт биологии Уральского филиала  
Академии наук СССР

Поступило  
1 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. И. Вернадский, Биогеохимические очерки, Изд. АН СССР, 1940.  
<sup>2</sup> С. А. Зернов, Общая гидробиология, Изд. АН СССР, 1949. <sup>3</sup> Н. В. Тимофеев-Ресовский, Бот. журн., 42, № 2, 161 (1957). <sup>4</sup> Е. Е. Успенский, Тр. Бот. инст. Моск. гос. ун-в., 1925. <sup>5</sup> H. J. Knauss, J. W. Porter, Plant Physiol., 29, № 3, 229 (1954).

Г. Н. ЗАЙЦЕВА и член-корреспондент АН СССР А. Н. ЕЕЛОЗЕРСКИЙ

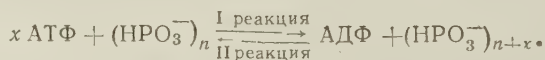
## ОБРАЗОВАНИЕ И ПОТРЕБЛЕНИЕ ПОЛИФОСФАТА С ПОМОЩЬЮ ФЕРМЕНТА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ *AZOTOBACTER VINELANDII*

О наличии фермента, осуществляющего обратимый синтез полифосфата из АТФ у дрожжей, сообщили Йошида и Яматака (1), Гоффман-Остенгоф соотр. (2), Эбель и Дирхаймер (3); у *Escherichia coli* и у дифтерийных бактерий — Корнберг с соотр. (4, 5), у туберкулезных бактерий — Виндер Деннени (6).

Пользуясь методом Корнберга и др. (4), мы смогли выделить подобный фермент из *Azotobacter vinelandii*.

В настоящей работе особое внимание было обращено на выяснение возможности ферментативного образования полифосфата не только через АТФ, но и через другие нуклеозидтрифосфаты (ИТФ — инозинтрифосфат, УТФ — уридинтрифосфат). Кроме того, изучался процесс ферментативного фосфорилирования помимо АДФ, также ИДФ, ГДФ, УДФ (инозингуанозин- и уридиндифосфаты) и полифосфатами разной степени полимерности, выделенными из нескольких объектов (дрожжи, азотобактер).

Фермент, осуществляющий синтез и потребление полифосфата через АТФ и АДФ, получали из 100 г бактериальной массы *Az. vinelandii* (30-часовая культура, выращенная на среде Бёрка (4)). Для работы использовали фермент (сульфат аммония III), растворенный в фосфатном буфере (0,02 М, рН 6,0), со специфической активностью 1050 единиц на 1 мг белка (200 един/мл)\*. Ферментативное образование и потребление полифосфата осуществляется по уравнению:



Было замечено, что АДФ является сильным ингибитором прямой реакции I, вследствие чего при синтезе полифосфата использовали «АТФ регенерирующую систему», состоящую из ацетилфосфата и ацетокиназы. Подобную систему применяли и для УДФ и ИДФ. Ацетилфосфат синтезировали по прописи Корнберга и др. (4). Так как в *Az. vinelandii* ацетокиназа оказалась малоактивной, то этот фермент получали по методу Розе и др. (7) из *Esch. coli* 1 (выращивание проводили в лаборатории изменчивости микроорганизмов Института эпидемиологии и микробиологии АМН СССР).

Для работы применяли ацетокиназу 0,5—0,6 насыщения сульфатом аммония со специфической активностью 157 единиц на 1 мг белка\*\*.

В опытах по синтезу полифосфата из нуклеозидтрифосфатов с помощью фермента, выделенного из *Az. vinelandii*, инкубационная смесь содержала 3 ммоля (0,01 М) АТФ или, соответственно, УТФ и ИТФ (Na-соли; Венгрия).

\* 1 единица активности равна такому количеству этого фермента, которое образует 0,01 ммоля кислотонерастворимого полифосфата  $(\text{HPO}_3^-)_n$  за 15 мин.

\*\* 1 единица активности ацетокиназы равна количеству фермента, образующего 1 моль ацетгидроксамовой кислоты в 1 мин.



5  $\mu$ молей (0,02 M) ацетилфосфата; 20  $\mu$ молей (0,1 M)  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ ; 10  $\mu$ молей  $(NH_4)_2SO_4$ ; 125  $\mu$ молей глицилглицинового буфера (К-соль; рН 7,0; 0,5 M); ацетокиназы 25 единиц; фермента, синтезирующего полифосфат, 50 единиц. Общий объем смеси доводился водой до 2,5 мл.

После инкубации в течение 30 мин. при 37° прибавляли 0,5 мл 30%  $HClO_4$  и 1 мл альбумина сыворотки человека (16 мг/мл). Осадок центрифугировали на холоду при 12 000 g в течение 5 мин. и трижды промывали холодной 3%  $HClO_4$ . В растворе, доведенном до объема 5 мл, определяли ацетилфосфат химически (7) и нуклеозидтрифосфат спектрофотометрически.

Таблица 1

Образование полифосфата с помощью фермента, выделенного из *Azotobacter vinelandii* (в микромолях)

Продукты реакции	АТФ			ИТФ			УТФ		
	конт-роль	опыт	$\Delta P$	конт-роль	опыт	$\Delta P$	конт-роль	опыт	$\Delta P$
Ацетилфосфат	5,00	3,81	-1,19	5,00	4,92	-0,08	5,0	4,94	-0,06
	5,00	3,75	-1,25						
Кислотонерастворимый полифосфат	0	1,16	+1,16	0	следы	0	0	0	0
	0	1,22	+1,22						
Соответствующий нуклеозидтрифосфат	3,00	2,98	-0,02	3,08	3,05	-0,03	3,10	3,11	+0,01
	3,00	2,99	-0,01						

После адсорбции нуклеотида на угле, 7-минутного фосфора в растворе не обнаруживали, что указывало на отсутствие в реакционной смеси кислотонерастворимых полифосфатов. Осадок «белок — полифосфат» гидролизovali 7 мин. 1 N HCl при 100°. Минерализующийся при этом фосфор кислотонерастворимых полифосфатов определяли по Вайль-Малербе и Грин (8). В контрольных опытах полифосфатсинтезирующий фермент прибавляли в реакционную смесь, после ее подкисления 30%  $HClO_4$ .

Табл. 1 показывает следующее:

1. Под действием фермента, выделенного из *Az. vinelandii*, синтезируется только высокомолекулярный кислотонерастворимый полифосфат.

2. Синтез полифосфата происходит с участием только АТФ и невозможен в присутствии других нуклеозидтрифосфатов (УТФ и ИТФ).

3. При синтезе полифосфата количество АТФ остается примерно постоянным, происходит лишь передача фосфора с АТФ на полифосфатную цепь.

При изучении ферментативного потребления полифосфата на синтез АТФ (обратная реакция II) использовали синтетические полифосфаты различного молекулярного веса: низкомолекулярные — пиродифосфат, триполифосфат, индустриальная смесь (содержащая от 3 до 7 фосфатных групп), три- и тетраметафосфаты, а также высокомолекулярные: соль Грехема (около 200 фосфатных групп) и синтетический полифосфат (около 125 фосфатных групп). Кроме того, применяли естественные полифосфаты, выделенные из дрожжей\* и из азотобактера по методу Лангена и Лисса (9). В опытах по ферментативному потреблению полифосфата инкубационная смесь содержала 2  $\mu$ моля АДФ или, соответственно, УДФ, ИДФ, ГДФ (бариевые соли переводили в натриевые; Венгрия). 2  $\mu$ моля определенного полифосфата  $(NaPO_3^-)_n$ , 10  $\mu$ молей  $MgCl_2 \cdot 4H_2O$ ; 10  $\mu$ молей  $(NH_4)_2SO_4$ ; 125  $\mu$ молей глицилглицинового буфера; 150 единиц фермента из *Az. vinelandii*. Общий объем смеси 4,8 мл. После инкубации в течение 15 мин. при 37° реакцию останавливали прибавлением 30%  $HClO_4$  до рН 4,5.

\* Полифосфатные фракции I, II и III из дрожжей были любезно предоставлены нам И. С. Кулаевым.



В реакционной смеси количество оставшейся АДФ (или ИДФ, УДФ, ГДФ) и образовавшейся АТФ (или ИТФ, УТФ, ГТФ) определяли путем электрофоретического разделения соответствующих ди- и трифосфатов нуклеотидов на бумаге (<sup>10</sup>, <sup>11</sup>). Низкомолекулярные полифосфаты выделяли из раствора в виде Ва-солей при pH 4,5, а высокомолекулярные — осаждением альбумином сыворотки крови. Количество полифосфата рассчитывали по 7-минутному фосфору (1 N HCl, 100°).

Таблица 2

Образование АТФ из полифосфата с помощью фермента, выделенного из *Azotobacter vinelandii* (в микромолях)

№№ ОПЫТОВ	Продукты реакции				№№ ОПЫТОВ	Продукты реакции					
	АДФ	АТФ	соот- вет- ствующий полифос- фат			АДФ	АТФ	соот- вет- ствующий полифос- фат			
Синтетические полифосфаты					Естественные полифосфаты А. Дрожжи						
1	Пирофосфат	к	2,00	0	1,96	8	I фракция	к	2,00	0	2,16
		о	1,99	0	1,92			о	1,95	0	2,08
		ΔР	-0,01	—	-0,04			ΔР	-0,05	—	-0,08
2	Триполифос- фат	к	2,00	0	2,05	9	II фракция	к	2,00	0	2,08
		о	1,97	0	2,01			о	1,53	0,40	1,57
		ΔР	-0,03	—	-0,04			ΔР	-0,47	+0,40	-0,51
3	Индустриаль- ная смесь полифосфа- тов	к	2,00	0	1,87	10	III фракция	к	2,00	0	2,21
		о	2,01	0	1,85			о	1,05	0,93	1,17
		ΔР	+0,01	—	-0,02			ΔР	-0,95	+0,93	-1,04
4	Триметафос- фат	к	2,00	0	2,10	Б. Azotobacter vinelandii					
		о	2,00	0	2,05	11	I фракция	к	2,00	0	2,23
		ΔР	—	—	-0,05			о	1,93	0	2,20
5	Тетраметафос- фат	к	2,00	0	2,06			ΔР	-0,07	—	-0,03
		о	1,98	0	2,00	12	II фракция	к	2,00	0	2,18
		ΔР	-0,02	—	0,06			о	1,48	0,47	1,58
6	Соль Грехема	к	2,00	0	1,88			ΔР	-0,52	+0,47	-0,60
		о	0,95	1,01	0,70	13	III фракция	к	2,00	0	1,98
		ΔР	-1,05	+1,01	-1,18			о	1,01	0,97	0,96
7	Синтетический полифосфат (полимер)	к	2,00	0	1,96	14	IV фракция	к	2,00	0	2,20
		о	0,72	1,24	0,61			о	0,64	1,30	0,78
		ΔР	-1,28	+1,24	-1,35			ΔР	-1,36	+1,30	-1,42

Примечание. к — контроль, о — опыт, ΔP — прирост содержания фосфора.

Из табл. 2 видно, что низкомолекулярные поли- и метафосфаты неспособны фосфорилировать АДФ с помощью выделенного из *Az. vinelandii* фермента (опыты №№ 1—5; 8 и 11). Можно предположить, однако, присутствие в микроорганизмах других специфических ферментов, осуществляющих синтез АТФ и из низких полимеров (<sup>12</sup>).

Если, основываясь на данных Лисса и Лангена (<sup>13</sup>), принять, что I полифосфатная фракция содержит от 3 до 8 фосфатных групп, II — от 18 до 22, III — от 50 до 60, а IV — от 60 и выше фосфатных групп, то оказывается, что интенсивность ферментативной передачи фосфора с полифосфата на АДФ обусловлена степенью его полимеризации (опыты №№ 9 и 12; 10 и 13; 6, 7 и 14) и существенно не зависит от источника его получения (дрожжи, азотобактер, синтетический полифосфат) (опыты №№ 10, 13, 7).

Таким образом, выделенный из *Az. vinelandii* фермент способен осуществлять потребление только высокомолекулярного полифосфата, который, как известно, обладает и наибольшей физиологической активностью.

Специальными опытами (в табл. 2 не приводятся) было показано, что под действием этого фермента высокополимерный полифосфат (III фракция) из *Az. vinelandii* может передавать свой фосфор только на АДФ и неспособен фосфорилировать другие нуклеозидифосфаты (ИДФ, ГДФ, УДФ). По-видимому, это не случайно, так как среди кислоторастворимых

нуклеотидов клетки адениловая система занимает центральное место, часто составляя около 70% их общего количества (<sup>14</sup>).

Полученные данные делают понятным тесную зависимость синтеза полифосфатов в живых клетках азотобактера от окислительного фосфорилирования (<sup>15</sup>). Полифосфаты, выступающие в роли фосфогенов, могут накапливаться в обладающих ими микроорганизмах, когда потребность в высокоэнергетических фосфатах типа АТФ на синтетические нужды клетки снижается. При активации синтетических процессов или, напротив, при фосфорном голодании клетки накопленные ранее полифосфаты могут потребоваться на синтез разнообразных органических веществ (и в первую очередь белков и нуклеиновых кислот), выполняя функцию донатора фосфора для регенерации АТФ.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
28 II 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. Yoshida, A. Yamataka, Symposia on Enzyme chem. (Japan), 8, 86 (1953). <sup>2</sup> O. Hoffman-Ostenhof, Biochem. et Biophys. Acta, 14, 285 (1954). <sup>3</sup> J. Ebel, G. Dirheimer, C. R. Soc. Biol., 151, 979 (1957). <sup>4</sup> A. Kornberg, S. R. Kornberg, E. S. Simms, Biochem. et Biophys. Acta, 20, 215 (1956). <sup>5</sup> S. R. Kornberg, Biochem. et Biophys. Acta, 26, 294 (1957). <sup>6</sup> F. Winder, J. Drenth, Nature, 175, 636 (1955); J. Gen. Microbiol., 17, 573 (1957). <sup>7</sup> J. A. Rose, M. Grunberg-Manago et al., J. Biol. Chem., 211, 737 (1954). <sup>8</sup> H. Weil-Malherbe, R. Green, Biochem. J., 49, 286 (1951). <sup>9</sup> P. Langen, E. Liss, Biochem. Zs., 330, 455 (1958). <sup>10</sup> F. Turba, H. I. Enenkel, Naturwiss., 38, 189 (1951). <sup>11</sup> D. Burke, A. Foster, Chem. and Ind., 1955, 94. <sup>12</sup> S. R. Kornberg, A. Kornberg, Federat. Proc., 13, 244 (1954). <sup>13</sup> E. Liss, P. Langen, Naturwiss., 46, 151 (1959). <sup>14</sup> Г. Н. Зайцева, Ли Дзюнь-ин, А. Н. Белозерский, ДАН, 130, 908 (1960). <sup>15</sup> Г. Н. Зайцева, А. Н. Белозерский, Л. Ю. Фролова, ДАН, 132, № 2 (1960).

Б. С. СУХАРЕВА

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕЧЕНЫХ  
АМИНОКИСЛОТ ПРИ ВКЛЮЧЕНИИ ИХ В АЛЬБУМИН  
IN VIVO И IN VITRO

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 29 I 1960)

За последние годы многими исследователями установлено, что при взаимодействии изолированных белков с мечеными аминокислотами происходит их включение в белковую молекулу (<sup>1-8</sup>). При изучении этого явления и сопоставлении его с процессом включения аминокислот в белки в целостном организме не было обнаружено существенных различий в прочности и типах связей, возникающих in vivo и in vitro между включенной аминокислотой и другими составными частями белковой молекулы (<sup>9, 10</sup>).

Для оценки значимости процесса включения аминокислот в изолированные белки существенно было сопоставить распределение радиоактивных аминокислот в белках в процессе их включения в простой системе «белок — аминокислота» и в целостном организме. С этой целью в настоящей работе определяли радиоактивность в N- и C-концевых аминокислотах альбумина после его взаимодействия с радиоаминокислотами в опытах in vivo и in vitro.

Опыты проводили с альбумином сыворотки кролика, меченым глицином-С<sup>14</sup> и тирозином-С<sup>14</sup> in vivo и in vitro. Меченый альбумин выделяли по методу Коснера и Дебро (<sup>11</sup>).

О величине включения глицина-С<sup>14</sup> и тирозина-С<sup>14</sup> в N- и C-концевые участки белковой молекулы мы судили по радиоактивности, обнаруженной в этих частях молекулы альбумина.

При определении радиоактивности C-концевых аминокислот последние отщепляли от альбумина по карбоксипептидазному методу Ленса (<sup>12</sup>).

Для максимального отщепления C-концевых аминокислот от альбумина реакцию проводили при 37° в течение 24 час. при рН 8,0. Отношение фермента к субстрату в этих опытах было 1 : 13 (по весу). Контролем служил меченый альбумин, инкубированный в тех же условиях без карбоксипептидазы. Реакция останавливалась добавлением трихлоруксусной кислоты конечной концентрации 5%. Пробы центрифугировали, надосадочную жидкость отделяли, а осадок обрабатывали, как описано ниже. Для проверки специфической активности кристаллической карбоксипептидазы, а также для дополнительной характеристики полученных нами препаратов альбумина мы определяли методом хроматографии аминокислотный состав центрифугата, полученного при осаждении контрольных и опытных проб. Хроматограмму проявляли 0,5% раствором нингидрина в 96% спирте. Элюирование пятен проводили по методу Гири (<sup>13</sup>). Интенсивность окраски определяли фотоэлектроколориметром Хильджера. Из проявившихся пятен наибольшей интенсивностью обладало пятно  $R_f = 0,73 - 0,76$ , которое было идентифицировано как лейцин (изолейцин). Это пятно можно было обнаружить в центрифугатах проб, полученных лишь при совместной инкубации альбумина и карбоксипептидазы. При обработке контрольных проб, содержащих эти вещества в отдельности, пятно лейцина не обнаруживали.



идентифицированный нами лейцин, как С-концевая аминокислота альбумина кролика, полученного по вышеуказанному методу (<sup>11</sup>), соответствует ранее установленному Кузама (<sup>14</sup>) при исследованиях С-концевых аминокислот кристаллического альбумина кролика с помощью гидразинового метода.

Отделенный от центрифугата осадок белка прогревали в течение 1 мин. в кипящей водяной бане, затем альбумин обрабатывали смесью спирта и эфира. Радиоактивность подсчитывалась в 5 мг сухого белка. О величине радиоактивности аминокислот, присоединившихся к С-концевым группам альбумина, мы судили по разности величин радиоактивности белка контрольных проб (не обработанных карбоксипептидазой) и белка, лишенного С-концевых аминокислот.

Н-концевые аминокислоты выделялись из альбумина, меченного тирозином-С<sup>14</sup> или глицином С<sup>14</sup>, по методу Зангера (<sup>15</sup>). Пробы 2,4-динитрофенилальбумина (2,4-ДНФ-альбумина), меченного тирозином, гидролизovali в 12 и 20 час. в 6 N HCl; 2,4-ДНФ-альбумин, меченный глицином С<sup>14</sup>, в 8 час. в 10 N HCl по Ашер (<sup>16</sup>). Полученный гидролизат делили на две равные части. Для определения суммарной радиоактивности одну из них выпаривали в вакуум-сушильном шкафу при 40°. Остаток растворяли в воде до 2,5 мл; 0,5 мл этого раствора наносили на пластинку и после высущивания определяли радиоактивность. Другую часть гидролизата, взятую для определения радиоактивности Н-концевых аминокислот, 4 раза экстрагировали эфиром; соединенные эфирные экстракты промывали водой после высущивания количественно переносили, смывая ацетоном на пластинку для подсчета радиоактивности.

Т а б л и ц а 1

	Использованная меченая аминокислота	Исследование С-концевых аминокислот			Исследование Н-концевых аминокислот	
		радиоактивность контролн. альбумина	радиоактивность альбумина, обработ. карбоксипептидазой	радиоактивность С-концевых аминокислот, % к контр. альбумину	время гидролиза 2,4-ДНФ-альбумина, час.	радиоактивность Н-концевых аминокислот, % к гидролизату 2,4-ДНФ-альбумина
		имп/мин на 5 мг белка				
Альбумин, меченный in vivo	Тирозин-С <sup>14</sup>	1402	1294	7,7	8	6,4; 5,4
		1345	1109	17,6	12	8,0; —
		1311	1293	1,4	20	3,3
Альбумин, меченный in vitro	Глицин-С <sup>14</sup>	1207	1044	13,5	4	0,9; 1,9
		1233	1122	9,0	8	1,9; 2,8
		798	698	12,5	8	13,7; 12,3
Альбумин, меченный in vitro	Тирозин-С <sup>14</sup>	751	613	18,3	12	10,0; 17,9
		758	641	15,4	20	13,4
		1089	1078	1,0	4	4,2; 4,3
	Глицин-С <sup>14</sup>	1410	1313	6,8	8	3,4; 4,0

В табл. 1 представлены данные, показывающие радиоактивность С-концевых аминокислот альбумина. При обработке карбоксипептидазой альбумина, меченного тирозином-С<sup>14</sup> in vitro, отщепление радиоактивности было несколько большим, чем при метке in vivo. В опытах, где использовали глицин-С<sup>14</sup>, наоборот, больше радиоактивности отщеплялось от альбумина, меченного in vivo. Однако из приведенных данных очевидно, что во всех опытах с альбумином, меченным как in vivo, так и in vitro, преобладающая доля радиоактивности остается в белке после отщепления С-концевых аминокислот.

Как видно из табл. 1, радиоактивность Н-концевых аминокислот исследуемого белка, меченного in vivo и in vitro, составляет небольшую часть



от суммарной его радиоактивности. При этом в альбумине, меченном глицином  $C^{14}$  и тирозином  $C^{14}$  *in vitro*, обнаружена большая радиоактивность в N-концевых аминокислотах, чем в альбумине, меченном указанными аминокислотами *in vivo*. Следует, однако, отметить, что на долю N-концевых аминокислот альбумина при включении глицина- $C^{14}$  в систему белок — аминокислота приходится не более 5%, а при включении тирозина- $C^{14}$  18% от включившейся в этот белок радиоактивности. Корнуэлл (17) при инкубации инсулина с фенилаланином  $C^{14}$  обнаружил 41—46% всей радиоактивности белка в N-концевых аминокислотах. Весьма вероятно, что эти количественные различия обусловлены химическими особенностями компонентов реакции.

Таким образом, наши исследования, направленные на выявление закономерностей процесса включения аминокислот в белки *in vivo* и *in vitro*, показали некоторую идентичность осуществления этого процесса в указанных условиях в том отношении, что C- и N-концевые аминокислотные остатки белка не являются главными местами присоединения его структурных единиц при переходе их из среды в состав белковых молекул в системе белок — аминокислота и в целостном организме.

Приношу благодарность проф. М. Г. Крицман и проф. А. С. Кониковой за руководство работой.

Институт терапии  
Академии медицинских наук СССР

Поступило  
29 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. Г. Крицман, А. С. Коникова, Ц. Д. Осипенко, Биохимия, **17**, 488 (1952).
- <sup>2</sup> R. Brunish, J. M. Luck, J. Biol. Chem., **197**, 869 (1953).
- <sup>3</sup> А. С. Коникова, М. Г. Крицман, О. П. Самарина, Биохимия, **19**, 440 (1954).
- <sup>4</sup> D. G. Cornwell, Studies on amino acid incorporation in proteins, Dissertation, Stanford, 1955.
- <sup>5</sup> С. Э. Шноль, Вопр. мед. химии, **1**, 327 (1955).
- <sup>6</sup> О. П. Самарина, М. Г. Крицман, А. С. Коникова, Биохимия, **21**, 10 (1956).
- <sup>7</sup> Р. И. Салганик, Вопр. мед. химии, **2**, 424 (1956).
- <sup>8</sup> М. Г. Крицман, Б. С. Сухарева и др., Биохимия, **22**, 449 (1957).
- <sup>9</sup> А. С. Коникова, Б. С. Сухарева, М. Г. Крицман, ДАН, **119**, 749 (1958).
- <sup>10</sup> А. С. Коникова, Р. Н. Короткина, Тез. док. IX съезда физиол., биохим., фармакол., **2**, Минск, 1959, стр. 142.
- <sup>11</sup> A. Korneg, J. R. Debro, Nature, **178**, 1067 (1956).
- <sup>12</sup> J. Lens, Biochim. et Biophys. Acta, **3**, 367 (1949).
- <sup>13</sup> K. V. Giri, A. N. Radhakrishnan, C. S. Vaidyanathan, J. Ind. Inst. Sci., **35**, 145 (1953).
- <sup>14</sup> K. Kusama, J. Biochem., **44**, 375 (1957).
- <sup>15</sup> F. Sanger, Biochem. J., **39**, 507 (1945).
- <sup>16</sup> R. Acher, U. R. Laurila, Bull. Soc. Chim. Biol., **35**, 413 (1953).
- <sup>17</sup> D. Cornwell, J. M. Luck, Arch. Biochem. et Biophys., **73**, 391 (1958).

И. А. НЕЙФЕЛЬДТ

**ДРЕВЕСНАЯ ТРЯСОГУЗКА (*DENDRONANTHUS INDICUS* (GM.))  
В ЛЕСАХ ВЕРХНЕГО ПРИАМУРЬЯ**

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 27 I 1960)

До последнего времени вполне определенные данные о гнездовании древесной трясогузки в СССР относились только к югу Приморского края (1, 3-6, 9) и южной оконечности о. Сахалина (2, 7). Для верхнего течения Амура, как, впрочем, и для всего Приамурья в целом, эта птица в литературе еще никем не указывалась.

В августе 1958 г., экскурсируя в лесах близ с. Симоново (Шимановский район Амурской обл.), я совершенно неожиданно обнаружила там древесных трясогузок, державшихся небольшими стайками. Казалось очень мало вероятным, чтобы они появились в этих местах (почти на 700—800 км северо-западнее известных границ ареала) в результате послегнездовых кочевок. Вместе с тем, поскольку птицы были найдены здесь во внегнездовое время, еще не было никаких оснований считать их местными. Только при стационарных исследованиях летом 1959 г. удалось установить, что на верхнем Амуре (окрестности сел Корсаково, Симоново, Новая Кумара), на север, по крайней мере до с. Кумара (около 51°36' с. ш. и 126°41' в. д.), древесные трясогузки очень обычны и регулярно гнездятся. Экологически они теснейшим образом связаны со светлыми низкоствольными лесами из монгольского дуба, растущими на неширокой (20—25 км) полосе плато, непосредственно примыкающей к Амуру, и не идут на обследованной территории восточнее с. Новостепановки. Так, уже в районе сел Климоуцы, Зиговка, Костюковка, Эргель и др. за три года работ они ни разу не были мною встречены.

Биология древесной трясогузки изучена еще совершенно недостаточно. В литературе, например, очень мало данных о сроках размножения, полностью отсутствуют материалы, характеризующие линьку, гнездостроение, неизвестны обстоятельства и продолжительность насиживания кладки и пребывания молодых в гнездах, не описаны гнездовые птенцы и т. д. Поэтому я сочла полезным сообщить здесь хотя бы часть материалов, собранных в 1959 г. в лесах близ с. Симоново.

Первые прилетные стайки этих птиц появились на плато 26 V. На следующий день древесные трясогузки были отмечены уже в значительном количестве повсюду в дубравах и отчасти в черноберезняках, занимающих первые и вторые террасы падей. Птицы кормились на земле, бегали по горизонтальным и наклонным ветвям деревьев (рис. 1), сидели на их вершинах и все время громко пели. Создавалось впечатление, что в этих шумных стаях, во всяком случае до конца мая, были только одни самцы. Лишь в начале июня, когда уменьшилась численность птиц (возможно, за счет исчезновения пролетных), стали заметны образовавшиеся пары. К 6 VI большинство из них заняло свои участки и приступило к гнездостроению. 7 VI встречены птицы, начинавшие вить гнезда, 8 и 9 VI заканчивали постройку пять других пар. Некоторые загнездились раньше, так как тогда же (8—9 VI) в двух гнездах были обнаружены полные свежие кладки.

Вьет гнездо только самка. Самец всегда находится поблизости, поет, первый начинает беспокоиться, оповещая об опасности, сопровождает самку,

когда она собирает и носит материал, но непосредственного участия в гнездобстроении не принимает. Для помещения гнезда особенно охотно используются концы нетолстых ветвей в 1,5—3,0 м от главного ствола дерева, реже — вертикальные мутовки. Восемь из девяти найденных гнезд были устроены на дубах и лишь одно в развилке небольшой черной березы (рис. 2). Высота расположения от 4 до 10 м, чаще 4—6 м. Для возведения стенок гнезда древесные трясогузки используют сухие травинки, гнилые листья, кусочки и отдельные волокна осиновой коры, корешки и иногда шерсть грызунов (полёвок, белки-летяги и др.). Весь материал собирается поблизости, на земле. Снаружи постройки облицовываются зелеными веточками мха, коконами пауков с прилипшими к ним частичками земли, чешуйками, покрывающими сверху корневище папоротника, и даже кусочками тонкой кожицы березовой коры. Птицы, жившие около лагеря экспедиции, вплетали в наружные

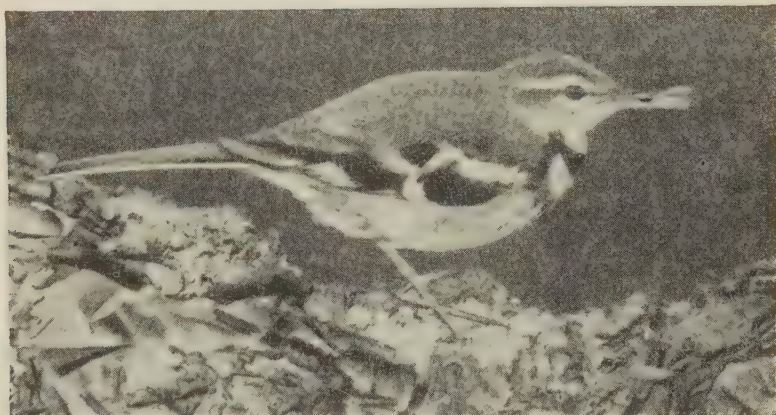


Рис. 1. Древесная трясогузка (самец)

стенки своих гнезд новый для них материал — гигроскопическую вату. Лоточек всегда обильно выстилается тонкими корешками и зимней шерстью козуль. Кроме того, внутри почти каждого гнезда бывают 2—3 маленьких перышка уссурийской совки, рябчика или какой-нибудь воробьиной птицы. Размеры известных мне построек следующие: диаметр гнезда 84—91 мм, диаметр лотка 51—65 мм, глубина лотка 33—42 мм.

Через день или на следующий день после завершения строительства гнезда самка приступает к кладке. Около с. Симоново первые яйца появились в двух гнездах 6 VI, в двух 9 VI, в четырех 11—12 VI и в одном 17 VI. В последнем случае имело место повторное размножение после гибели первой слегка насиженной кладки. Нормально бывает 4—5 яиц, редко 6, а при повторном гнездовании 3. Ниже приводятся размеры яиц из пяти кладок древесных трясогузок: I.  $21,5 \times 15,3$ ;  $20,7 \times 15,5$ ;  $20,6 \times 16,0$  мм; II.  $19,5 \times 14,7$ ;  $19,0 \times 15,0$  (2);  $19,3 \times 14,8$  (2) мм; III.  $19,2 \times 15,0$ ;  $19,2 \times 14,7$ ;  $19,0 \times 14,7$  мм; IV.  $21,5 \times 15,0$ ;  $20,7 \times 15,0$ ;  $20,2 \times 14,8$ ;  $20,0 \times 14,5$  мм; V.  $19,3 \times 15,0$ ;  $19,2 \times 15,2$ ;  $19,0 \times 15,0$  (2);  $18,5 \times 14,3$ ;  $18,3 \times 14,6$  мм. Преобладали яйца, по типу окраски сходные с теми, которые были описаны Е. П. Спангенбергом<sup>(4)</sup> (см. рис. 2). Только в одном гнезде они имели светлую зеленовато-голубую скорлупу, покрытую бледными и очень неясными буровато-серыми пятнами, несколько сгущавшимися у тупого конца.

Насиживание начинается с предпоследнего яйца. В этот период, продолжающийся 13 дней, самец регулярно кормит самку, находящуюся в гнезде. Поет он теперь гораздо меньше и тише. У большинства пар древесных трясогузок вылупление птенцов происходило с 26 по 29 VI. В пределах одного



гнезда этот процесс обычно занимал от 1 до 2 суток. Недавно появившиеся на свет молодые весили 1,7—1,9 г. Ротовая полость у них оранжево-желтого цвета, язык желтый с сероватой оторочкой у корня, складки в углах рта светло-желтые, клюв сероватый. Золотисто-серый, недлинный (около 5 мм) пушок располагается над глазами, на веках, затылке, спине, бедрах, голениках, брюшке, плечах, предплечьях и по внутреннему краю кисти. Между прочим, по опушенности кисти птенцы *Dendronanthus* уже в этом возрасте хорошо отличимы от представителей других родов сем. Motacillidae.

При нормальных условиях молодые покидают гнездо на 11—12 день своей жизни. Они способны легко перепархивать по ветвям, достаточно оперены и не нуждаются в постоянном обогреве. Как и гнездовых птенцов, слетков кормят оба родителя, которые приносят им пауков, мелких бабочек и жуков и особенно часто певчих цикад. Последние в течение почти всего



Рис. 2. Гнездо древесной трясогузки на черной березе

лета являются также основным кормом взрослых птиц. С вылетом молодых самцы, певшие еще около гнезд, умолкают. К 10 VII в верхнеамурских дубравах их уже совсем не было слышно. В середине июля семьи начинают распадаться. Взрослые держатся отдельно парами или небольшими группами, молодежь из 2—3 выводков объединяется в стайки.

Несколько слов о линьке, которая происходит у древесных трясогузок совсем иначе, нежели у настоящих трясогузок (р. *Motacilla*) и коньков (р. *Anthus*). По наблюдениям Хейнрот (8), у настоящих трясогузок гнездовой наряд формируется полностью (дорастают все мелкие перья, а также маховые и рулевые) к месячному возрасту, и лишь по прошествии после этого 1,5—2 недель у молодых начинается частичная послегнездовая линька. Древесные трясогузки приступают к смене гнездового пера задолго до того, как маховые и рулевые перья достигнут нормальной длины. Так, уже у 11—12-дневных птенцов кое-где на боках зоба можно обнаружить пробивающиеся пеньки следующего наряда. У птенцов в 2-недельном возрасте происходит выпадение многих перьев. В первую очередь вырастают мелкие кроющие крыла и перья на боках зоба. К 20—22 дням появляются большие партии новых перьев на зобу, боках груди и плечах. Средние кроющие крыльев, а также мелкие перья на голове и горле — в виде пеньков. Через 4—5 дней вылинивают верхние и нижние кроющие хвоста. У 30—36-дневных древесных трясогузок маховые и рулевые прекращают рост, но, в отличие от остальных Motacillidae, у наших птенцов к этому времени почти ничего не остается от предшествующего гнездового наряда. Продолжают расти



только выпавшие позже других кроющие второстепенных маховых и отдельные перья зоба. К полутора месяцам (в конце июля, начале августа) линька молодых заканчивается.

Судя по тому, что весной взрослые птицы возвращаются с зимовок в сильно изношенном перье, у них, видимо, только одна полная линька в году. Начинается она во второй половине июля. Одновременно с выпадением многих мелких перьев сменяются (от 10 к 1) первостепенные маховые. Затем в линьку включаются второстепенные маховые (от 1 к 9) и рулевые (от крайних к центру). Насколько бурно протекает этот процесс, можно судить по следующим добытым мною линным экземплярам. 22 VII (ad ♀) мелкое перо на спине, груди и кроющие всех второстепенных маховых в виде пеньков и развернувшихся пеньков; первостепенные маховые на правом крыле  $10\text{—}7/8$ , 9 —  $1/3$  нормы, 7 — пеньек, на левом крыле 9 —  $4/5$ , 8 —  $4/5$ , 7 —  $1/2$  нормальной длины, 6 — пеньек. 25 VII (ad ♂) выпали кроющие второстепенных маховых, линяет все мелкое перо; первостепенные маховые (симметрично на обоих крыльях) 10 — доросли до нормы, 9 —  $5/6$ , 8 —  $1/2$ , 7 —  $1/3$  окончательной длины, 6 — в виде пеньков. 25 VII (ad ♀) меняется мелкое перо; первостепенные маховые  $10\text{—}1/2$ , 9 —  $1/5$  нормы, 8 — развернувшиеся пеньки, 7 — пеньки, 6 — выпали. 7 VIII (ad ♀) больше 50% мелкого пера в виде развернувшихся и неразвернувшихся пеньков; все кроющие второстепенных маховых в чехликах; сменились и доросли до нормы 1 — 7 второстепенные маховые, 8 —  $2/3$ , 7 в виде пеньков; 10 — 9 первостепенные маховые новые, 8 —  $6/7$ , 7 —  $4/5$ , 6 —  $1/2$  нормы, 5 — развернувшиеся пеньки, в таком же состоянии и их кроющие; 1 рулевые (крайние) — пеньки, 1 — развернувшиеся пеньки, 3 —  $1/4$  нормальной длины, а 4 выпали.

В конце августа, после линьки, старые птицы и молодые (первогодки) практически неотличимы.

Зоологический институт  
Академии наук СССР

Поступило  
15 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> К. А. Воробьев, ДАН, 57, № 3 (1947). <sup>2</sup> А. И. Гизенко, Птицы Сахалинской области, М., 1955. <sup>3</sup> Е. П. Спангенберг, Тр. Моск. зоопарка, 1, 1940. <sup>4</sup> Е. П. Спангенберг, Охр. природы, 6, 1948. <sup>5</sup> Л. М. Шулпин, Ежегодн. Зоол. музея, 28 (1928). <sup>6</sup> Л. М. Шулпин, Изв. АН СССР, отд. матем. и ест. наук, (1931). <sup>7</sup> М. Nachisuka, N. Kurada et al., A Hand-list of the Japanese Birds, Tokyo, 1932. <sup>8</sup> O. Heinroth, M. Heinroth, Die Vögel Mitteleuropas, 1, 1926. <sup>9</sup> L. Taczanowski, J. Ornithol., 3 (1875).

Т. С. ПЕТИПА

## РОЛЬ НОЧЕСВЕТКИ *NOCTILUCA MILIARIS* SUR. В ПИТАНИИ *CALANUS HELGOLANDICUS* CLAUS.

(Представлено академиком Е. Н. Павловским 19 II 1960)

Различные исследователи все чаще отмечают присутствие у фильтрующих Calanoida некоторого отбора пищи, связанного со способностью рачков активно захватывать сравнительно крупные пищевые объекты. Некоторые авторы (<sup>1</sup>) склонны даже думать, что пищевая фильтрация у этих копепод (*Calanus*), хотя и имеет место, но не является автоматической и что рачки главным образом отбирают те или иные пищевые формы. Вопрос об основных преобладающих типах захвата пищи у копепод-фильтраторов в настоящее время еще окончательно не решен и требует дальнейших исследований.

В Черном море, как и в других морях, существует ряд планктонных хищников, которые, потребляя массу кормового планктона, в то же время не служат пищей никаким другим организмам. Таких планктонных хищников относят к некормовым объектам и считают пищевыми тупиками.

Долгое время *Noctiluca miliaris* также причислялась к подобного рода организмам. Однако Г. Н. Миронов (<sup>2</sup>), подробно исследовавший ее питание, доказал, что *Noctiluca* не относится к злостным хищникам, так как не в состоянии ловить активно плавающих животных, предпочитая водоросли, яйца копепод и отмершие формы.

Вместе с тем, наблюдения в судовой лаборатории в открытом море на многосуточной станции в июне 1959 г. дали нам возможность получить новые данные о роли *Noctiluca* и некоторых других крупных объектов в питании копепод, а также выяснить способы их захвата.

Вскрытие живых рачков, выловленных с разных глубин, и последующие опыты показали, что *Noctiluca miliaris* (диаметром 0,5—0,65 мм) может служить прекрасной пищей одному из самых важных и крупных веслоногих Черного моря — *Calanus helgolandicus*.

Опыты по кормлению *Calanus* ночесветками (всего было сделано 14 опытов) проводились круглосуточно: днем велось непосредственное наблюдение, во время которого подсчитывалось число заглатываемых ночесветок, на ночь рачки пересаживались в новые чашки с *Noctiluca* и оставлялись до рассвета. В дневных и ночных чашках измерялись фекалии и подсчитывалось их число. Прямые солнечные лучи на опытные сосуды не попадали.

Потребление ночесветок было обнаружено у *Calanus* с III копеподитной стадии. *Calanus* осуществляет захват *Noctiluca* следующим образом. Довольно скоро обнаружив присутствие пищи в относительно густой культуре ночесветок, собиравшихся обычно группами в несколько десятков штук у поверхности воды, чаще всего у стенок сосуда, *Calanus* врывается в их гущу и, производя частые загребаящие движения максиллами и обеими максиллипедами, иногда при помощи грудных ног, захватывает и удерживает перед губой тот или иной организм. Щупик мандибулы и эндоподит антенны также, вероятно, принимают некоторое участие в удерживании ночесветки перед губой. *Calanus* в этом случае передвигается главным образом при помощи брюшка и не производит вращательных движений ротовыми

конечностями, вследствие чего круговых токов воды с боков и брюшной стороны рачка не возникает. Грубыми щетинками максилл и, возможно, мандибулами *Calanus* очень быстро сминает ночесветку и направляет ее, уже в виде небольшого комка, в рот. Иногда тонкая оболочка ночесветки разрывается и в рот попадает только ее содержимое. Оболочка же, совершенно пустая и прозрачная, отбрасывается прочь вторыми максиллипедами и грубыми ногами.

Подобное явление наблюдается обычно в тех случаях, когда пищевая вакуоль ночесветки заполнена пищей. Все содержимое пищевой вакуоли целиком переходит в кишечник рачка. В этих случаях *Noctiluca* представля-

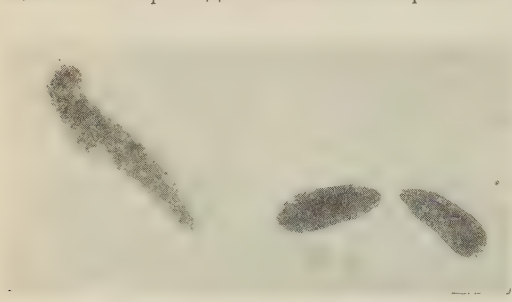


Рис. 1. Фекалии *Calanus*, питающегося *Noctiluca miliaris*

ет собой небольшой прозрачный мешочек с некоторым запасом водорослевой или животной пищи.

Процесс захвата ночесветки длится всего несколько секунд. *Calanus* может проглотить подряд двух или трех ночесветок.

В сильно разреженной пищевой культуре *Calanus* начинает производить вращательные движения ротовыми конечностями (антеннами, щупиком мандибулы, максиллами и максиллипедами).

II) и создавать вокруг себя в разных плоскостях круговые токи, благодаря которым пищевые объекты, попадающие в систему токов, прогоняются перед ротовыми конечностями с брюшной стороны рачка спереди назад, однако при этом не заглатываются. Нам ни разу не удалось наблюдать попадания в кишечник рачка отдельных даже мелких клеток водорослей при таких круговых токах без специальных движений ротовых конечностей.

По-видимому, у *Calanus*, так же как и у *Acartia* <sup>(3)</sup>, создаваемые им водные токи служат главным образом для подгона к ротовым конечностям чаще всего мелких, а иногда и крупных пищевых объектов.

В разреженной культуре ночесветок *Calanus* сначала подгоняет отдельные организмы в пространство между ротовыми конечностями перед губой, где ночесветка 2—3 сек. быстро вращается, а потом, как было указано выше, сминается, теряя воду, и проглатывается.

В темноте или густых сумерках, как показали ночные опыты, *Calanus* быстро заглатывает потревоженных им ночесветок, вспыхивающих голубоватым или зеленоватым огнем. *Calanus*, по-видимому, способен реагировать на малые дозы световой энергии, так как известно <sup>(4)</sup>, что, следуя за перемещением некоторого очень невысокого оптимума освещенности (0,1—1,0  $\mu$ в), *Calanus* совершает суточные вертикальные миграции к поверхности моря со значительных глубин. Поэтому очень возможно, что свечение *Noctiluca*, способствуя более быстрому ее обнаружению, облегчает *Calanus* до некоторой степени добывание пищи в море ночью и на тех глубинах, куда проникает уже мало света.

В ротовом отверстии и пищеводке смятая *Noctiluca* не задерживается и сразу попадает в переднюю часть средней кишки, где уже начинается переваривание. Вся основная масса кишечного содержимого *Calanus*, питающегося ночесветками при 17—18°, переваривается и выводится в среднем за 1 час, как и при любой другой пище <sup>(5)</sup>. При непрерывном интенсивном питании *Calanus* на III—VI копеоподитных стадиях выделяет фекалии через 15—50 мин., в среднем через 20 мин. Фекалии *Calanus*, питающегося голодными ночесветками, бледные, серовато-зеленоватые или серовато-розовые. Такие фекалии довольно часто формируются вокруг палочковидного органа *Noctiluca* (рис. 1). Если же потребленные ночесветки были с пищей



то цвет фекалий зависит от цвета пищи: оранжево-коричневые от перидиниевой пищи и желтовато-зеленые от диатомовой.

За сутки при непрерывном питании самка *Calanus* может «выпотрошить» или проглотить целиком от 30 до 70 ночесветок, что составляет 3,3—7,7 мг живого веса ночесветок или 0,09—0,22 мг сырого веса их плазмы и оболочек. Самец *Calanus* при непрерывном питании в опыте потребляет за сутки значительно меньше ночесветок, чем самка: от 10 до 20 штук, живой вес которых 1,1—2,2 мг, а сырой вес плазмы и оболочек равен 0,03—0,06 мг. Таким образом, количество *Noctiluca*, съеденное за сутки самкой *Calanus*, составляет 8—19,6% от веса тела, самцом же 3—5,6%.

Пища *Noctiluca*, находящаяся в ее пищевой вакуоли в каждый данный момент, обычно составляет от веса ее тела 0,18—3% (по данным Г. Н. Миранова), следовательно, одна самка *Calanus* за сутки может потребить вместе с *Noctiluca* от 0,014 до 0,2 мг различных водорослей или остатков животной пищи. При этом общее количество пищи *Calanus* может возрасти вдвое.

В пищевой вакуоли *Noctiluca* (<sup>2</sup>), наряду с очень мелкими формами встречаются такие крупные одиночные или колониальные водоросли и животные, как *Ceratium tripos*, *Rhizosolenia calcar-avis*, *Coscinodiscus Janischii*, *Actinocyclus Ehrenbergii*, *Melosira moniliformis*, *Acartia clausi*, *Penilia avirostris*. Вместе с *Noctiluca* все они переходят в кишечник *Calanus*. Однако обнаружить ночесветок вместе с этими пищевыми объектами в кишечниках рачков бывает очень трудно, особенно, если учесть, что *Calanus* часто заглатывает только содержимое вакуоли и плазму ночесветок. Благодаря этому создается впечатление, что *Calanus* непосредственно питается одними водорослями или ракообразными, тогда как на самом деле пищей ему служили ночесветки. Но не следует думать, что *Calanus* не в состоянии потреблять, например, отмеченные выше крупные водоросли, независимо от *Noctiluca*. Исследование содержимого кишечного тракта у живых рачков, пойманных с разных глубин, показало, что в отдельные периоды (главным образом при цветении) все эти водоросли могут служить неплохим кормом для *Calanus*. Однако с помощью ночесветок эти шиповатые или вытянутые в длину формы становятся для *Calanus* более доступными.

Таким образом, из сказанного видно, что *Noctiluca*, будучи сама кормовым объектом, в то же время играет роль промежуточного звена между *Calanus*, с одной стороны, и диатомеями, перидиниями и мелкими ракообразными, с другой.

Значение *Noctiluca* в питании *Calanus* — и как переносчика растительной и животной пищи, и как непосредственного объекта питания — еще более возрастает в связи с тем, что в Черном море *Noctiluca* в течение почти всего года многочисленна и обитает на разных глубинах по всей акватории моря. Благодаря использованию *Noctiluca* *Calanus* в Черном море, по-видимому, не должен испытывать недостатка в пище.

Способность же этого рачка захватывать *Noctiluca* и другие крупные объекты не производя круговых токов, а также постоянное употребление их в пищу, говорит в пользу того взгляда, что отбор и хватание кормовых объектов у *Calanus* как способ захвата пищи приобретает первостепенное значение.

Севастопольская биологическая станция им. А. О. Ковалевского  
Академии наук СССР

Поступило  
11 XII 1959

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> A. G. Lowndes, Proc. Zool. Soc. London, 105, 687 (1935). <sup>2</sup> Г. Н. Миранов, Тр. Севастоп. биол. станции, 8, 320 (1954). <sup>3</sup> Т. С. Петипа, Тр. Севастоп. биол. станции, 11, 72 (1959). <sup>4</sup> G. L. Clarke, Biol. Bull. Wood's Hole, 67, 432 (1934). <sup>5</sup> К. В. Беклемишев, Зоол. журн., 32, 6, 1210 (1954).



В. Г. САМСОНОВА и В. А. ИЛЬЯНОК

## ИЗМЕНЕНИЕ БИОТОКОВ МОЗГА ЧЕЛОВЕКА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СЛОЖНЫМИ РИТМИЧЕСКИМИ СВЕТОВЫМИ РАЗДРАЖИТЕЛЯМИ

(Представлено академиком Ю. Б. Харитоном 28 I 1960)

Задачей настоящей работы явилось исследование изменений частотного спектра электроэнцефалограммы (ЭЭГ) человека под влиянием сложных ритмов световых мельканий, состоящих из двух и более некротных друг другу и одновременно применяемых частот пульсирующего света.

По литературным данным <sup>(1)</sup>, мозг кролика, судя по ЭЭГ, неспособен усваивать два одновременных, но различных ритма световых мельканий. Такие наблюдения проводились и на людях <sup>(2)</sup>, однако, по заключению автора, полученная запись оказалась слишком сложной для расшифровки.

Для изучения частотного спектра ЭЭГ был использован гармонический анализатор Уолтера, переделанный одним из нас <sup>(3)</sup> таким образом, что он выделял из ЭЭГ отдельные частоты в ряду от 1,5 до 480 гц. Фильтры анализатора, пропускающие частоты до 100 гц, были настроены настолько остро, что отклонение сигнала на  $\pm 1$  гц от частоты фильтра давало только  $1/8$  амплитуды.

Форма световых импульсов была практически прямоугольной. Отношение длительности света к темноте равнялось 1 : 1. Световые раздражители применялись в течение 50 сек.; они создавали на зрачке освещенность, равную 50 лк.

Исследуемый находился в темной экранированной камере. ЭЭГ регистрировалась при униполярном отведении от правой или левой затылочной области мозга. Под наблюдением находилось шесть взрослых здоровых человек.

Обработка опытов велась по усредненным за 10 или 50 сек. данным анализатора, а ЭЭГ использовалась лишь как показатель отсутствия артефактов, искажающих частотный спектр ЭЭГ.

В I серии опытов два различных по частоте ритмических световых раздражения от двух независимых друг от друга источников света проецировались в виде пульсирующего света одновременно на один и тот же белый экран. Предварительно исследовалось изменение ЭЭГ в ответ на каждый из этих ритмов порознь. Изменение амплитудных характеристик частотного спектра ЭЭГ выражается отношением амплитуд частот, полученных во время действия раздражителей, к амплитудам фоновой активности ЭЭГ в темноте.

У всех исследуемых была обнаружена способность мозга усваивать два различных по частоте некротных друг другу ритма световых мельканий. На рис. 1 показан фрагмент опыта I серии, в котором на одно и то же поле экрана дано одновременно два световых раздражения с частотой 6 и 14 в секунду. Ясно видно значительное усиление амплитуд биотоков с частотой 6 и 14 гц, а также суммарных и разностных частот, равных 8 и 20 пер/сек. На рис. 2 приведено типичное изменение амплитудных характеристик частотного спектра ЭЭГ, полученное при одновременном применении двух ритмов световых мельканий 14 и 40 гц. Оно вызвало увеличение амплитуд биотоков ЭЭГ (14 или 40 гц), их суммарной частоты (54 гц) и их разностной частоты (26 гц). Этот эффект наблюдался при любых комбинациях ритмов

раздражителей в диапазоне частот от 4 до 80 пер/сек (5 и 6; 6 и 14; 4 и 30; 5 и 20; 9 и 30; 18 и 20; 24 и 25; 20 и 30; 14 и 40; 14 и 54; 30 и 48; 30 и 72; 30 и 80; 6 и 48; 6 и 54; 6 и 72 гц). Наблюдения показывают, что лучше всего усваивались средние ритмы (14—48 гц), несколько слабее — медленные, а слабее всего — высокие (60—80 гц). Выраженное воспроизведение в ЭЭГ двух одновременно применяемых ритмов световых пульсаций имело место и в случае, когда они мало отличались по частоте, например 24 и 25 гц, и в случае очень больших различий, например 6 и 72 гц.

Существенной особенностью электрического ответа мозга человека на одновременное воздействие различными по частоте ритмическими световыми раздражителями оказалась, как мы видели, его способность усиливать амплитуды частот ЭЭГ, соответствующие двум применяемым ритмам, а также усиливать амплитуды суммарных и разностных частот. Это явление было обнаружено в 95% всех опытов. Амплитуды суммарных и разностных частот, так же как и амплитуды частот ЭЭГ, соответствующих задаваемым ритмам, у разных исследуемых отличались по величине и были подвержены колебаниям во времени.

Доказательством того, что обнаруженный нами эффект является физиологической особенностью мозга, а не артефактом, служили контрольные опыты с фотоэлементом, подключенным к установке вместо исследуемого. В этом случае световая стимуляция двумя одновременными ритмами вызывала одинаковое по величине усиление амплитуд только задаваемых частот, амплитуды же частот, соответствующие их сумме и разности, не изменялись.

Во II серии опытов на одно и то же поле экрана, освещаемое ритмически пульсирующим светом одной частоты, накладывались бегущие световые полосы другой частоты. Мозг человека реагировал на такие условия раздражения очень сходно с тем, что имеет место при одновременной стимуляции двумя различными световыми ритмами двух фотостимуляторов. Наблюдалось хорошее усвоение любых двух ритмов, в том числе очень близких и далеких по частоте, а также усиление амплитуд потенциалов, соответствующих суммарным и разностным частотам двух раздражителей. Так, при соче-

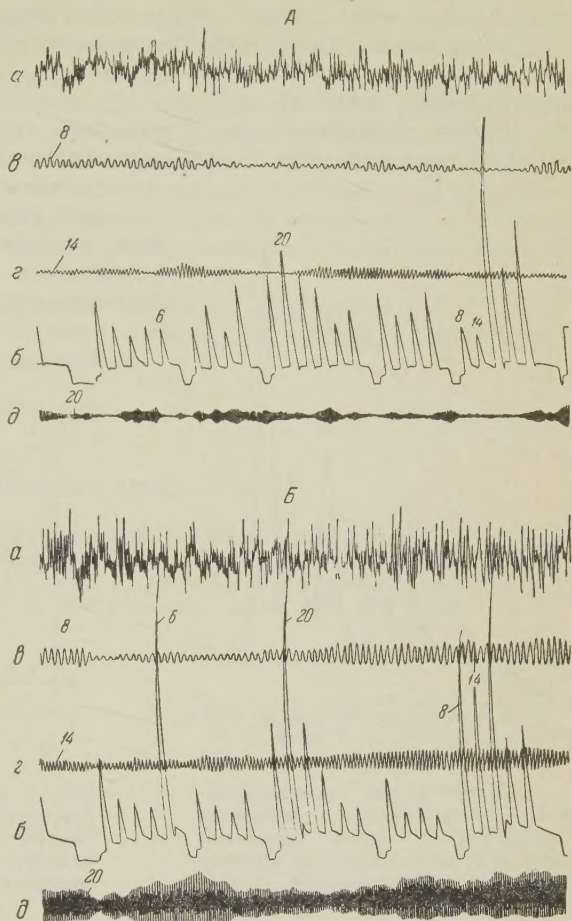


Рис. 1. Усиление амплитуд частот ЭЭГ, соответствующих по частотной характеристике двум одновременным ритмам световых мельканий, их сумме и разности. А — контрольная ЭЭГ в темноте; Б — ЭЭГ при нанесении раздражений. а — энцефалограмма, б — показания анализатора; в, г, д — запись выделенных анализатором частот. Частоты в герцах отмечены на кривых. Исследуемая В. С.; 5 I 1960 г.



тании ритмов 5 и 6 гц возрастали амплитуды потенциалов 5,6 и 11 гц, а при сочетании 18 и 30 пер/сек усиливались амплитуды 12; 18; 30 и 48 гц.

В III серии опытов ритмический свет от одного стимулятора проецировался на левую половину экрана, а мелькания другой частоты, от второго фотостимулятора, — на его правую половину. При повторении всех комбинаций раздражителей было выявлено, что в этих условиях два различных по частоте, но одновременно применяемых ритма усваиваются более активно, чем в том случае, когда оба раздражителя проецируются на одно и то же поле. Однако повышение амплитуд суммарных и разностных частот в этом случае либо было выражено слабо, либо полностью отсутствовало (в 52% опытов).

Во многих экспериментах, независимо от видоизменения установки, было обнаружено явление активации одного из двух усвоенных ритмов, возникавшее при одновременном применении двух разных по частоте световых мельканий. Величина активации выражалась нами отношением амплитуд потенциалов, полученных при раздра-

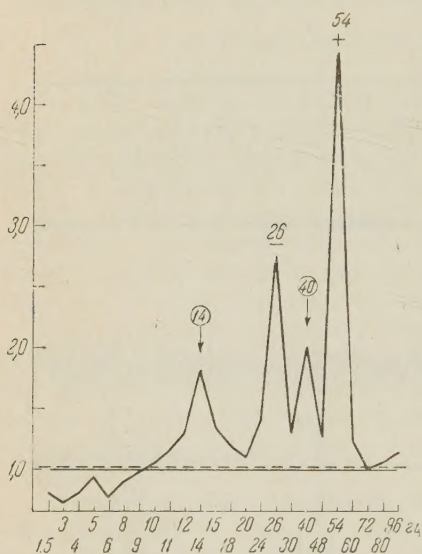


Рис. 2. Относительное изменение частотного спектра ЭЭГ при одновременном раздражении двумя световыми ритмами (14 и 40 пер/сек). За единицу принят частотный спектр ЭЭГ в темноте. Исследуемый К. Ю.; 24 X 1959 г.

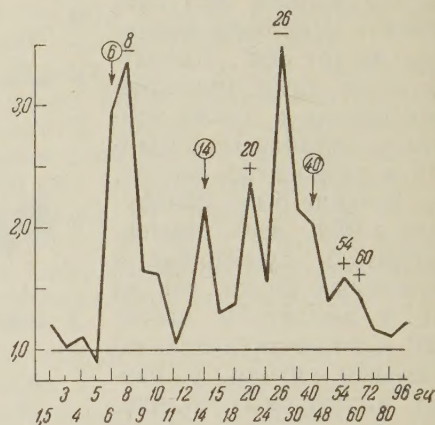


Рис. 3. Изменение частотного спектра ЭЭГ при одновременном применении трех различных по частоте световых ритмических раздражителей (6; 14 и 40 пер/сек). Обозначения те же, что на рис. 2. Исследуемая С. В.; 27 X 1959 г.

жении двумя ритмами, к амплитудам тех же потенциалов, полученных в контрольном опыте в ответ на один ритмический раздражитель. Обычно повышалась амплитуда колебаний более низкого из сочетаемых ритмов, например 30 гц при комбинации 30 и 72 гц или 6 при сочетании 6 и 20 гц, однако иногда активировался и более высокочастотный ритм.

Во всех трех сериях опытов было исследовано изменение амплитудных характеристик частотного спектра ЭЭГ при одновременном применении 3; 4 и 5 различных по частоте ритмических световых пульсаций.

Применение трех раздражителей вызывало в 70% всех опытов усиление амплитуд трех соответствующих им по частоте потенциалов ЭЭГ, но оно было относительно менее значительным, чем в случае использования двух ритмов. Эффект сложения и вычитания ритмов сохранялся (рис. 3). В 30% опытов мозг воспроизводил только два и даже один ритм.

Одновременное раздражение четырьмя различными по частоте ритмами оказалось для мозга трудной задачей — усвоение всех четырех ритмов было обнаружено лишь в 31% опытов, двух из них в 56% и одного в 12% опытов. При этом амплитуды вызванных частот ЭЭГ были невысоки.

Пять одновременных различных ритмов световых раздражений не усваивались мозгом. Мозг либо выделял один из них, либо наблюдалось общее изменение всего частотного спектра ЭЭГ, сходное с изменением при воздействии обычным непугливающим светом, т. е. снижение амплитуд  $\alpha$ -ритма, и незначительном изменении амплитуд всех остальных частот ЭЭГ. Следует отметить, что ни один из сложных ритмов субъективно не различался исследуемым даже в том случае, когда они состояли из двух низких частот (например, 6 и 14), в то же время по параметрам электрической активности мозг точно воспроизводил частоты двух и трех раздражений, а также суммы и разности.

Выделение из ЭЭГ гармоническим анализатором частотных потенциалов, соответствующих по частоте не только задаваемым ритмам, но также их суммам и разностям, свидетельствует о нелинейности процессов, протекающих в органе зрения и в мозге при раздражении световыми импульсами. Возможно, что количественное изучение амплитуд суммарных и разностных частот позволит сделать некоторые заключения о характере этой нелинейности.

Приносим глубокую благодарность проф. Л. Г. Воронину и Е. Н. Соколову за предоставление возможности проведения опытов в лаборатории анализаторов Московского университета.

Институт высшей нервной деятельности  
Академии наук СССР

Поступило  
23 I 1960

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> Т. А. Королькова, Влияние на кору головного мозга кролика ритмических раздражений разной частоты, Диссертация, Институт высшей нервной деятельности АН СССР, 1955. <sup>2</sup> V. Y. Walter, W. G. Walter, *Electroencephalogr. and Clin. Neurophysiol.*, 1, № 1, 57 (1949). <sup>3</sup> В. А. Ильянок, ДАН, 129, 228 (1959).



